

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de chimie
minérale et analytique

Professeur D. Monnier

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES COMPLEXES ORGANOMERCURIQUES
ET DOSAGE DU MERCURE
SOUS SES DIFFERENTES FORMES

THESE

présentée à la faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Claude CORVI
de Grenoble
(France)

1974

Thèse No 1678

Genève

Imprimerie de la Section de Physique

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545902_0020

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de chimie
minérale et analytique

Professeur D. Monnier

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES COMPLEXES ORGANOMERCURIQUES
ET DOSAGE DU MERCURE
SOUS SES DIFFERENTES FORMES**

THESE

présentée à la faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Claude CORVI
de Grenoble
(France)

Thèse No 1678

Genève
Imprimerie de la Section de Physique
1975

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur ordinaire D. MONNIER, directeur de thèse et d'une Commission composée du professeur H. BRANDENBERGER (Université de Zürich) et du Dr. A. BALANT-GORGIA, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 25 septembre 1974

Le Doyen :

Thèse No 1678

Jean MULLER



A MA FEMME

Je t'embrasse de tout mon cœur et de toute mon âme. Tu es mon
tout, mon bien, mon bonheur. Tu es mon monde, mon paradis, mon
raison d'être. Je t'aime, je t'adore, je t'admire. Tu es mon
amour, mon espoir, mon avenir.

Que ta vie soit belle, que ta vie soit longue. Que tu sois
heureuse, que tu sois saine, que tu sois libre. Que tu sois
aimée, que tu sois respectée, que tu sois écoutée. Que tu sois
comprise, que tu sois aimée, que tu sois aimée.

Je t'embrasse de tout mon cœur et de toute mon âme. Tu es mon
tout, mon bien, mon bonheur. Tu es mon monde, mon paradis, mon
raison d'être. Je t'aime, je t'adore, je t'admire. Tu es mon
amour, mon espoir, mon avenir.

Ce travail a été effectué au cours des années 1971-1974, sous la direction du professeur Denys Monnier du Département de Chimie Minérale et Analytique de Genève.

Que le professeur Denys Monnier trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, et pour les précieux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués au cours de mes recherches.

Je tiens également à remercier Madame Balant-Gorgia, docteur ès sciences, pour sa collaboration efficace, ainsi que Monsieur C. Berner, Chimiste Cantonal, qui a permis la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>I - ETUDE PRELIMINAIRE DES HALOGENOCOMPLEXES DU MERCURE</u>	4
I.1 - Introduction	4
I.2 - Essais préliminaires	5
I.3 - Appareillage	6
I.4 - Les halogénocomplexes du mercure	8
I.4.1 - Constantes d'équilibre et spectres d'absorption	8
I.4.2 - Choix du complexant	8
I.4.3 - Concentration du complexant	10
I.4.4 - Calcul de la concentration des particules en solution	12
I.4.5 - Choix du solvant	16
I.4.6 - Influence du pH sur la formation des halogénocomplexes	16
I.4.7 - Courbes d'étalonnage	19
I.4.8 - Discussion	22
<u>II - ACTION D'UN RAYONNEMENT ULTRAVIOLET SUR LES HALOGENOCOMPLEXES</u>	23
II.1 - Comportement des chlorocomplexes sous irradiation ultraviolette	23
II.1.1 - En milieux aqueux	23
II.1.2 - En milieu eau-éthanol	23
II.2 - Phototransformation des chlorocomplexes	27
II.2.1 - Comportement des bromocomplexes sous irradiation ultraviolette	27
II.2.2 - Comportement des chlorocomplexes en présence d'alcool butylique tertiaire	27

des méthodes faisant appel à un appareillage physico-chimique plus élaboré. Selon les méthodes classiques l'échantillon à analyser est minéralisé par des acides forts (sulfurique, nitrique, perchlorique) ou des oxydants tels le permanganate de potassium ou le perhydrol^{(30 à 42)(53)}. L'extraction de l'ion mercurique résultant de la minéralisation est effectuée à l'aide de dithizone dont les complexes avec le mercure ont été étudiés de façon approfondie par IRVING⁽¹⁸⁾. Le dosage du mercure ionique peut également être effectué par d'autres complexants⁽¹⁴⁻²³⁾. GUTEMANN⁽²⁴⁾, CARL et coll.⁽²⁵⁾ remplacent la minéralisation par voie humide par une combustion selon la méthode Schöniger. MUSCAT⁽²⁷⁾, CORVI⁽²⁸⁾ utilisent un four pour volatiliser le mercure à partir de l'échantillon.

D'autres méthodes faisant appel à un appareillage physico-chimique plus élaboré permettent également le dosage du mercure total ; citons OLLE LINDSTROM⁽²²⁾ pour la spectrophotométrie de flamme, BECKNELL⁽²⁶⁾ pour l'activation neutronique, RUZICKA⁽⁴³⁾ pour la dilution radioisotopique substoechiométrique, JEFFUS⁽⁴⁴⁾ pour l'utilisation de la spectrométrie de masse, et de nombreux auteurs^(45 à 51) pour une technique récente : l'absorption atomique.

Ces dernières années, les recherches ont porté entre autre sur la différenciation mercure minéral-mercure organique. WESTOO⁽⁵⁴⁻⁵⁵⁾, NEWSOME⁽⁵⁶⁾, KAMPS⁽⁵⁷⁾, UTHE⁽⁵⁸⁾ utilisent la chromatographie sur couche mince ou la chromatographie en phase gazeuse pour la détermination du méthylmercure. TATTON⁽⁶⁰⁾ généralise la recherche et l'identification des différents organomercuriels sous forme de dithizonates. MAGOS⁽⁵⁹⁾ détermine dans le sang la teneur en mercure total, inorganique et organique. BARLETT⁽²⁹⁾ utilise la chromatographie sur papier pour séparer les organomercuriels.

Cette différenciation mercure organique-mercure minéral a retenu notre attention car selon la nature du dérivé :

- La toxicité est différente⁽²⁰⁻²¹⁾.
- Le degré d'absorption, d'excrétion ou de fixation du mercure par l'organisme varie.
- Les méthodes de dosage sont différentes.

En conséquence, il est nécessaire de doser séparément le mercure minéral du mercure organique. C'est le cas par exemple en pharmacie où le mercure ionique est dosé en présence d'un excès d'organomercuriels⁽⁹⁾.

Chaque dosage nécessite une méthodologie spéciale. Nous nous sommes efforcés de rechercher une méthode simple pour différencier le mercure organique du mercure minéral.

Par ce travail, nous avons voulu apporter une contribution à l'étude et à la connaissance des organomercuriels en vue de la résolution des problèmes posés par la pollution mercurielle et le dosage du mercure sous ses différentes formes.

I - ETUDE PRELIMINAIRE DES HALOGENOCOMPLEXES DU MERCURE

=====

I.1 - INTRODUCTION

Dans cette première partie nous nous proposons d'étudier la stabilité de la liaison carbone-mercure des organomercuriels en présence de complexants minéraux : les halogénures.

CHAIRMAN⁽¹⁾, SIDGWICK⁽²⁾, WHITEMORE⁽³⁾ et leurs collaborateurs ont remarqué que la réaction de divers organomercuriels :



se produit en général de la droite vers la gauche, mais que cet équilibre est déplacé vers la droite si l'on complexe le sel formé (HgX_2) à l'aide de ligands forts (halogénures, SCN...) ou en le précipitant comme sulfure de mercure.

Ceci confirme les résultats d'HOFMANN⁽⁴⁾ qui, dès 1899, note que le mélange $\text{HgX}_2 - \text{R}_2\text{Hg}$ apparaît moins stable que le composé RHgX .

WHITEMORE et SOBATZKI⁽³⁾ ont provoqué cette transformation de l'organomercuriel en sel HgX_2 et en composé symétrique R_2Hg en portant une solution alcoolique de l'organomercuriel à l'ébullition en présence d'iodure. Ces auteurs remarquent que cette réaction n'a pas lieu pour l'iodure de phényléthylmercure, ou lorsque le produit formé R_2Hg est plus soluble que l'arylmercure RHgX de départ.

JENSEN et RICKBORN⁽⁵⁾ proposent différents mécanismes de substitutions électrophiles sur les organomercuriels.

La rupture de la liaison carbone-mercure en présence de protons a été étudiée ; c'est ainsi qu'en 1864 SCHORLEMMER⁽⁶⁾ synthétise de l'éthane par action de l'acide sulfurique sur du

diéthylmercure. OTTO⁽⁷⁾ montre qu'une réaction identique de rupture de liaison carbone-mercure se produit sur des diarylmercure. Plus récemment, BROWN et BUCHANAN⁽⁸⁾ s'intéressent également à la rupture de cette liaison en présence de protons. Cette protodémercuration des organomercurels sera effectuée en présence d'halogénures par A. GORGIA⁽⁶¹⁾. Elle répond au schéma général suivant :



Dans cette réaction, il ne se forme pas d'organomercurels contrairement à la réaction de "symétrisation" :



REUTOV⁽¹⁰⁾ et WINSTEIN⁽¹¹⁾ montrent que la rupture de la liaison C-Hg par l'iode en présence d'iodure se fait par l'intermédiaire d'un ion I_3^- .

Nous étudierons dans le début de ce travail le comportement des organomercurels en présence d'halogénures afin de mieux connaître les conditions de stabilité ou de scission de la liaison C-Hg.

I.2 - ESSAIS PRELIMINAIRES

Lors d'essais préliminaires, nous avons préparé des solutions d'organomercurels du type $R-Hg-X$ (R radical aliphatique ou aromatique contenant ou non des groupements fonctionnels et X anion minéral), organomercurels que nous avons mis en présence d'un excès d'halogénure X^- . (Cl^- , Br^- , I^-). La rupture de la liaison C-Hg ou démercuration des composés organiques du mercure selon le schéma :



peut être suivie, si elle a lieu, par spectrophotométrie des complexes HgX_3^- et HgX_4^{2-} formés. En effet, ces complexes présentent un spectre d'absorption dont les caractéristiques sont données par MERRITT⁽¹²⁾ et KOLTOFF⁽¹³⁾.

Ces premiers essais, effectués sur le chlorure de méthoxyéthylmercure ou $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{HgCl}$ et la chlormérodriine $\text{NH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{HgCl}$ en présence d'ions chlorure, montrent que la réaction ci-dessus n'a pas lieu en milieu neutre. La liaison C-Hg est stable.

Afin de favoriser une éventuelle réaction radicalaire pouvant conduire à une rupture homolytique de la liaison C-Hg, nous avons exposé les solutions sous un intense rayonnement ultraviolet. Nous avons pu mesurer alors la formation quantitative de chlorocomplexes.

La scission de la liaison C-Hg est donc possible en présence d'un excès d'ions chlorure sous une irradiation ultraviolette.

Ces résultats nous ont conduits à entreprendre une étude systématique du comportement des organomercurels, ainsi que des produits de la réaction, c'est-à-dire les halogénocomplexes du mercure, sous irradiation ultraviolette. Entre autres, nous avons étudié les problèmes relatifs aux choix du complexant, du solvant, de l'influence du pH, etc...

I.3 - APPAREILLAGE

La mesure des densités optiques est effectuée sur un spectrophotomètre Hitachi-Perkin-Elmer, modèle 124, à double faisceau.

Les réactions s'effectuent dans des cuves de quartz de 1 cm d'épaisseur.

Les lampes génératrices du rayonnement ultraviolet sont des lampes à vapeur de mercure, basse pression, type G8T5 (Sylvania - USA) d'une puissance de 8 watts. La lampe de 254 manomètres émet, sans filtre, entre 200 et 500 nm avec un maximum d'émission pour 254 nm (fig. 1). Avec le filtre fourni par "Camag", la longueur d'onde est sélectionnée avec 65% d'intensité transmise à 254 nm.

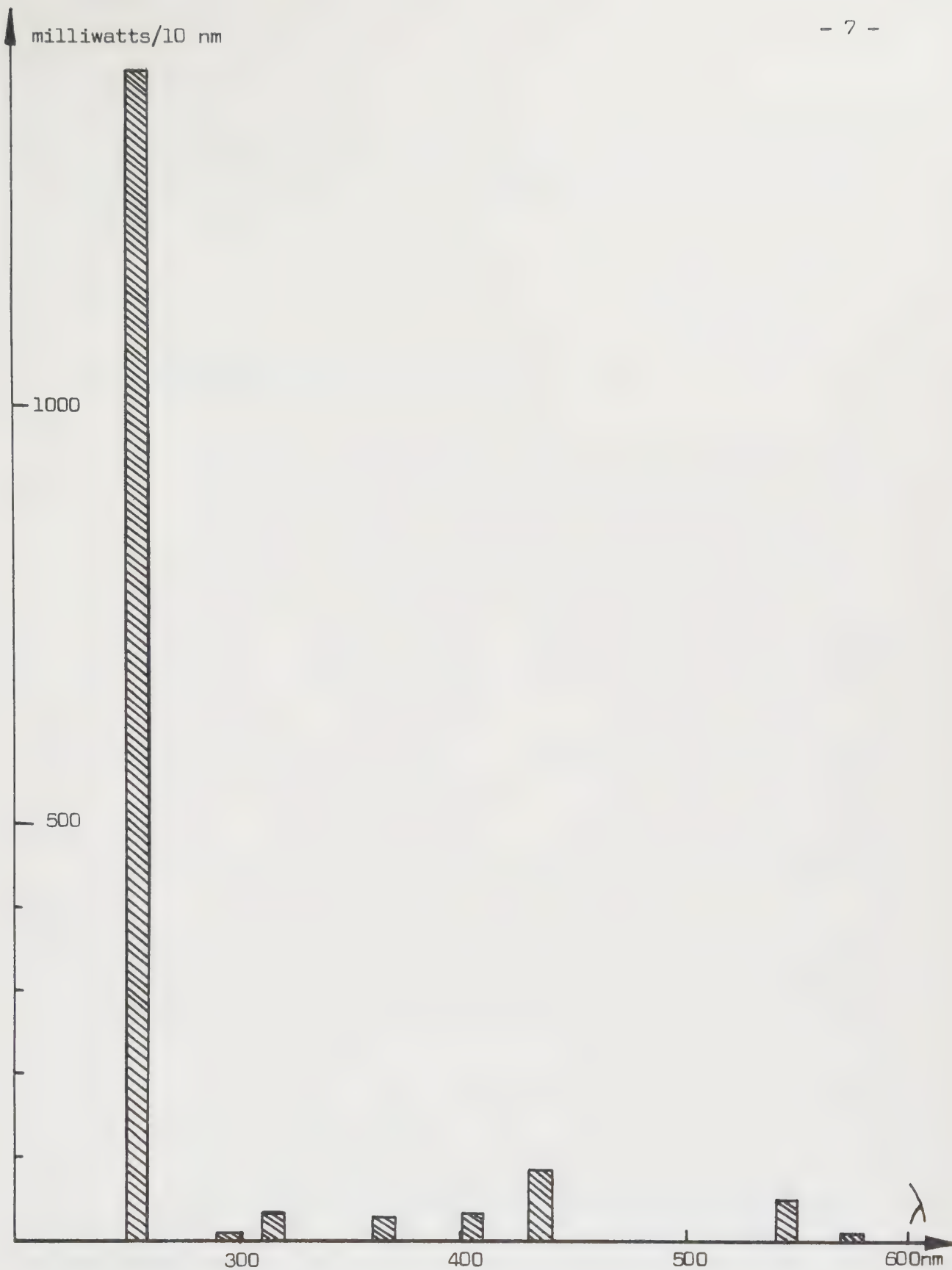


Figure 1 : Spectre d'émission de la lampe G8T5 Sylvania.

La lampe à 366 nanomètres est une lampe F8T5/BLB de 8 watts également. La longueur d'onde principale est transmise à raison de 80 % par le filtre.

I.4 - LES HALOGENOCOMPLEXES DU MERCURE

I.4.1 - Constantes d'équilibre et spectres d'absorption

Le mercure (II) donne avec les halogénures des complexes successifs dont les constantes sont les suivantes :

$$\text{iodocomplexes} : \begin{array}{l} \beta_1 = 10^{12,9} \\ \beta_4 = 10^{30,4} \end{array} - \beta_2 = 10^{23,4} - \beta_3 = 10^{27,9}$$

$$\text{chlorocomplexes} : \begin{array}{l} \beta_1 = 10^{6,7} \\ \beta_4 = 10^{15,1} \end{array} - \beta_2 = 10^{13,2} - \beta_3 = 10^{14,1}$$

$$\text{bromocomplexes} : \begin{array}{l} \beta_1 = 10^{9,05} \\ \beta_4 = 10^{21} \end{array} - \beta_2 = 10^{17,3} - \beta_3 = 10^{19,7}$$

Les maxima d'absorption de ces complexes sont respectivement pour les iodo, bromo, chlorocomplexes (HgX_3^- et HgX_4^{2-}) : 322, 247 et 230 nanomètres. (Fig. 2).

I.4.2 - Choix du complexant

Les iodocomplexes présentent l'avantage d'absorber à 322 nanomètres, c'est-à-dire loin de la zone d'absorption des solvants. Par contre, comme nous le verrons sur les droites d'étalonnage (Fig. 7), le coefficient d'extinction molaire des iodocomplexes est le plus faible :

$$\begin{array}{ccc} \epsilon_{\text{Br}^-} & > & \epsilon_{\text{Cl}^-} & > & \epsilon_{\text{I}^-} \\ (34000) & & (28000) & & (20000) \end{array}$$

Nous aurons donc une sensibilité un peu plus grande en utilisant les ions bromure ou chlorure.

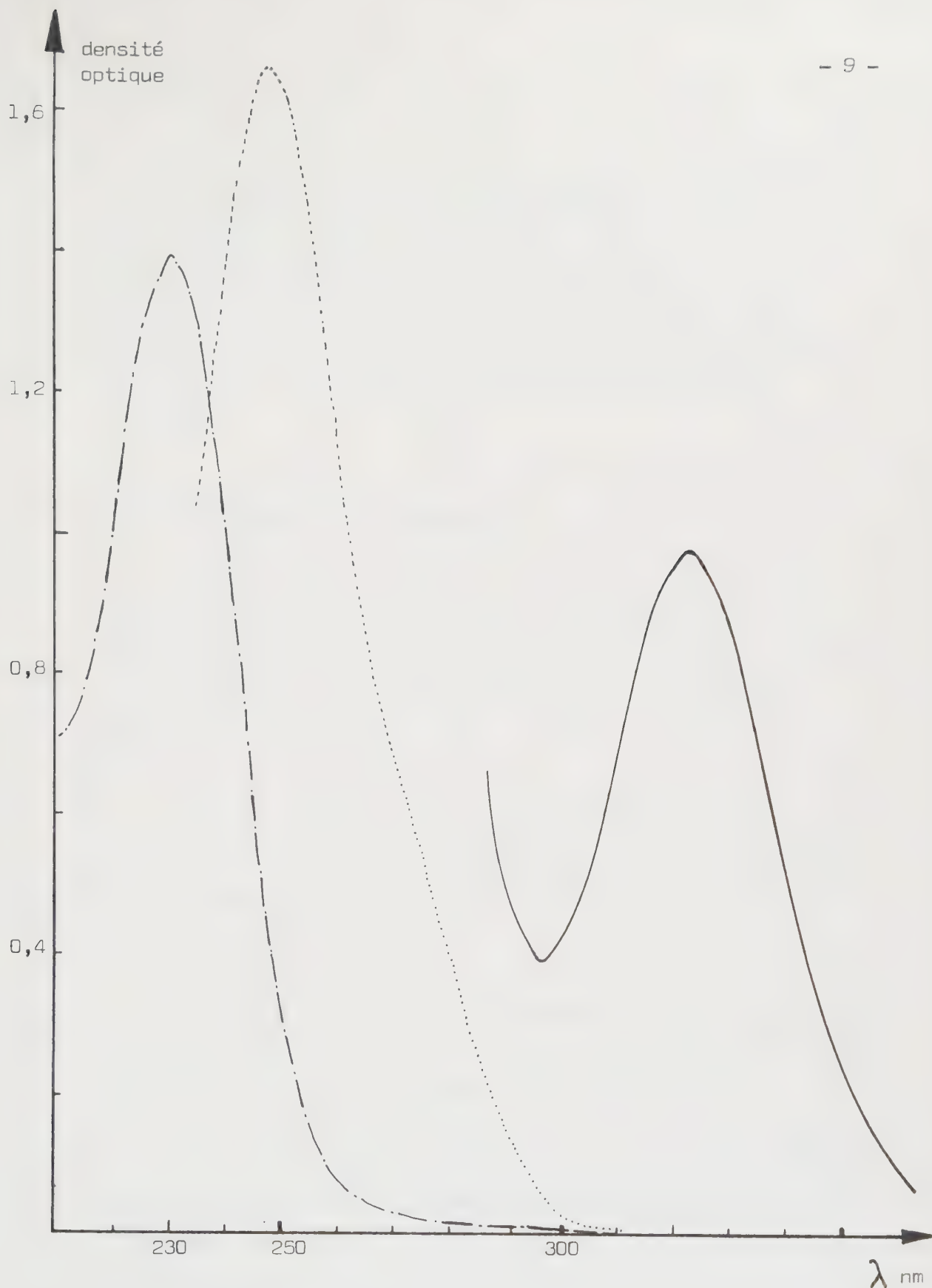


Figure 2 : Spectres d'absorption des halogénocomplexes HgX_3^- et HgX_4^{2-} .

— · — · — $(\text{Hg}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.} ; (\text{Cl}^-) = 1 \text{ M.}$

····· $(\text{Hg}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.} ; (\text{Br}^-) = 1 \text{ M.}$

———— $(\text{Hg}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.} ; (\text{I}^-) = 1 \text{ M.}$

D'autre part, lors de l'exposition des solutions au rayonnement ultraviolet, nous avons une oxydation des ions iodure avec formation d'iode qui absorbe à 322 nanomètres et gêne la mesure d'absorption des iodocomplexes. En conséquence, pour l'étude de la photolyse des organomercuriels en présence des nucléophiles, nous n'utiliserons que les ions bromure ou chlorure.

I.4.3 - Concentration du complexant

La concentration minimale en complexant nucléophiles nécessaire au déplacement quantitatif de l'équilibre en vue de la formation des halogénocomplexes peut être déterminée soit expérimentalement, soit par calcul à partir des constantes d'équilibre des complexes.

Expérimentalement, pour une concentration donnée de mercure (II), nous avons tracé les courbes de densité optique de l'halogénocomplexe (densité optique du maximum) en fonction de la concentration en complexant.

Nous obtenons des courbes présentant un palier pour lequel l'augmentation de complexant ne provoque plus d'augmentation de la densité optique : la complexation est quantitative.

Nous avons tracé ces courbes pour des solutions 5.10^{-5} M en chlorure mercurique et pour des concentrations en chlorure de sodium variant de 0,05 à 2 M. (Fig. 3).

Une concentration molaire en chlorure est nécessaire pour complexer totalement 5.10^{-5} mole de mercure. Ceci nous permet de définir un rapport de concentration pour obtenir une complexation quantitative :

$$\frac{(\text{Cl}^-)}{(\text{Hg}^{2+})} = \frac{1}{5.10^{-5}} = 2,0.10^{+4}$$

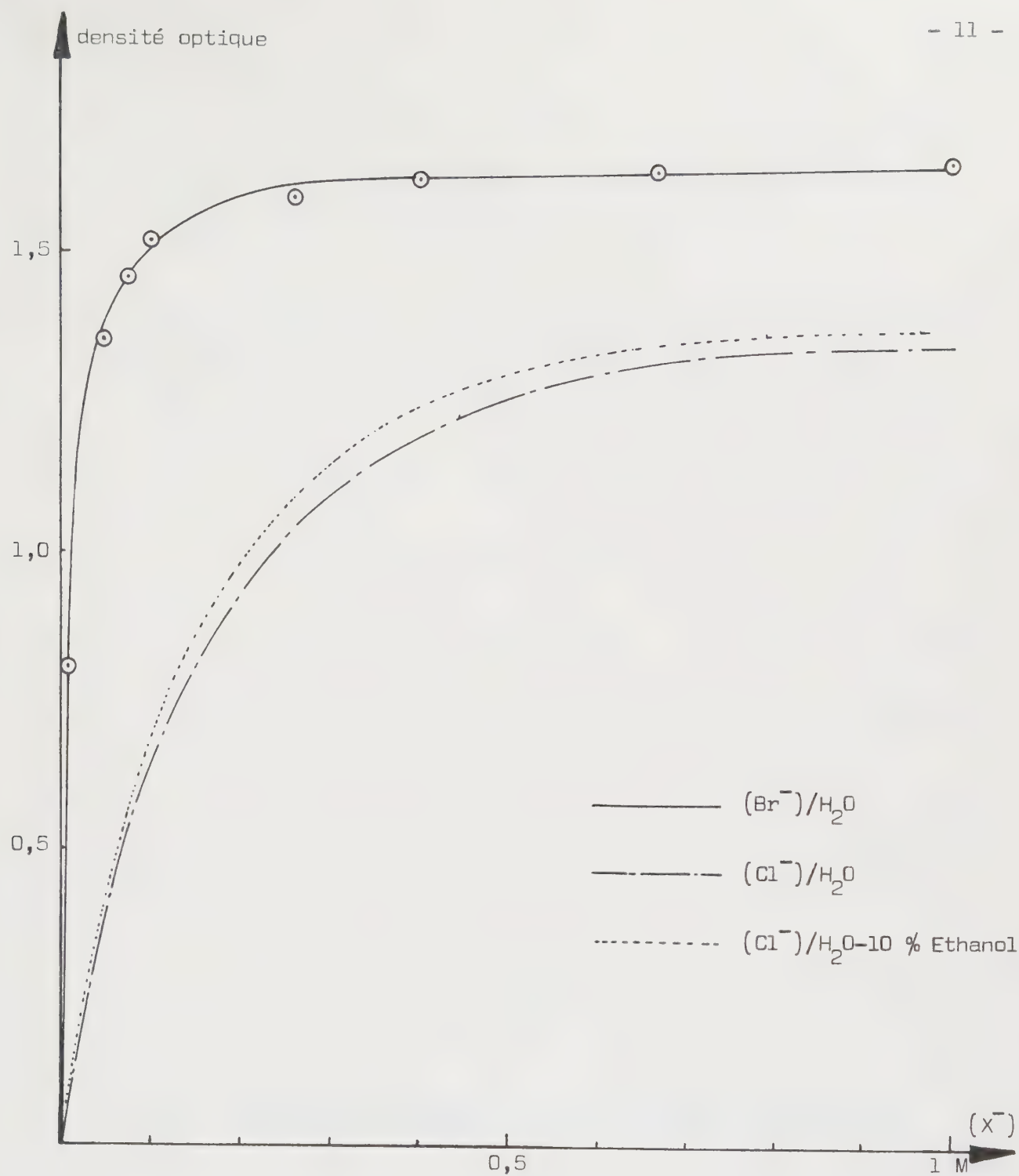


Figure 3 : Formation des complexes HgX_3^- et HgX_4^{2-} en fonction de la concentration en halogénure X^- .

$$(Hg^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Dans le cas d'une complexation par les ions bromure, il faut également une concentration molaire en halogénure pour complexer quantitativement 5.10^{-5} mole de mercure.

Nous verrons plus loin, lors du calcul des concentrations des particules en solution, que pour cette teneur en mercure (5.10^{-5} M) et une concentration 1 molaire en bromure, nous avons pratiquement complexation totale du mercure. En effet, dans ces conditions :

$$(\text{HgBr}_4^{2-}) = 4,8 - 10^{-5} \text{ M.}$$

$$(\text{HgBr}_3^-) = 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$$(\text{Hg}^{2+})_{\text{libre}} = 10^{-25,32} \text{ M.}$$

Nous utiliserons donc, par la suite, des solutions molaires, ou plus d'halogénures, afin d'avoir un excès de complexant.

Ces résultats expérimentaux sont confirmés par les diagrammes de distribution des complexes mercuriques avec les halogénures donnés par KOLTOFF⁽¹³⁾.

Nous avons alors calculé la concentration des particules en solution dans nos conditions de travail.

I.4.4 - Calcul de la concentration des particules en solution

KOLTOFF⁽¹³⁾ et A. GORGIA⁽⁶¹⁾ ayant tracé les diagrammes logarithmiques des distributions des particules en fonction de la concentration d'halogénure pour les chloro et iodocomplexes, nous avons fait de même pour les bromocomplexes du mercure.

Nous avons les constantes de stabilité suivantes :

$$\beta_1^{\text{Br}} : 10^{9,05}$$

$$\beta_4^{\text{Br}} : 10^{21,0}$$

$$\beta_2^{\text{Br}} : 10^{17,3}$$

$$\beta_1^{\text{OH}} : 10^{11,5}$$

$$\beta_3^{\text{Br}} : 10^{19,7}$$

$$\beta_2^{\text{OH}} : 10^{22,6}$$

(RINGBOM⁽⁶²⁾)

$$\text{Par définition, } \alpha_{\text{Hg}}(\text{Br}, \text{OH}) = \frac{(\text{Hg}^{2+})_{\text{total}}}{(\text{Hg}^{2+})_{\text{libre}}} \quad (1)$$

avec $(\text{Hg}^{2+})_t$: concentration du mercure total

$(\text{Hg}^{2+})_l$: concentration du mercure libre.

$$\begin{aligned} (\text{Hg}^{2+})_t &= (\text{Hg}^{2+})_l + (\text{HgBr}^+) + (\text{HgBr}_2) + (\text{HgBr}_3^-) + (\text{HgBr}_4^{2-}) \\ &\quad + (\text{HgOH}^+) + (\text{Hg}(\text{OH})_2) \end{aligned} \quad (2)$$

A partir des équations d'équilibre nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$(\text{HgBr}^+) = \beta_1^{\text{Br}} (\text{Hg}^{2+}) (\text{Br}^-) \quad (3)$$

$$(\text{HgBr}_2) = \beta_2^{\text{Br}} (\text{Hg}^{2+}) (\text{Br}^-)^2 \quad (4)$$

$$(\text{HgBr}_3^-) = \beta_3^{\text{Br}} (\text{Hg}^{2+}) (\text{Br}^-)^3 \quad (5)$$

$$(\text{HgBr}_4^{2-}) = \beta_4^{\text{Br}} (\text{Hg}^{2+}) (\text{Br}^-)^4 \quad (6)$$

$$(\text{HgOH}^+) = \beta_1^{\text{OH}} (\text{Hg}^{2+}) (\text{OH}^-) \quad (7)$$

$$(\text{Hg}(\text{OH})_2) = \beta_2^{\text{OH}} (\text{Hg}^{2+}) (\text{OH}^-)^2 \quad (8)$$

En portant les valeurs de HgBr^+ , HgBr_2 , HgBr_3^- , HgBr_4^{2-} , HgOH^+ et $\text{Hg}(\text{OH})_2$ des équations (3) à (8) dans l'équation (2), nous pouvons tirer de l'équation (1)

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Hg}}(\text{Br}, \text{OH}) &= 1 + \beta_1^{\text{Br}}(\text{Br}^-) + \beta_2^{\text{Br}}(\text{Br}^-)^2 + \beta_3^{\text{Br}}(\text{Br}^-)^3 \\ &\quad + \beta_4^{\text{Br}}(\text{Br}^-)^4 + \beta_1^{\text{OH}}(\text{OH}^-) + \beta_2^{\text{OH}}(\text{OH}^-)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

L'action complexante du proton sur Br^- est négligeable car $\alpha_{\text{Br}}(\text{H}) = 1 + 10^{-9}(\text{H}^+) \simeq 1$.

De l'équation (9) nous pouvons calculer les α pour une concentration variable en bromure libre et déduire de l'équation (1) les concentrations correspondantes de mercure libre. Ceci nous permet de calculer les différentes concentrations des particules données par les équations (3) à (8). (Tableaux 1 et 2).

TABLEAU 1

Valeurs des $\alpha_{\text{Hg}(\text{Br})}$ et distribution de $(\text{Br}^-)_t$ en fonction de $(\text{Br})_1$.

$(\text{Hg}^{2+})_t = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.} \quad ; \quad \text{pH } 5$

$(\text{Br}^-)_1$ en mole/litre	$\alpha_{\text{Hg}(\text{Br})}$	$(\text{Br}^-)_t$ en mole/litre	$\log (\text{Br}^-)_t$
10^0	$10^{21,02}$	10^0	0
10^{-1}	$10^{17,18}$	10^{-1}	-1
10^{-2}	$10^{13,90}$	10^{-2}	-2
10^{-3}	$10^{11,39}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	-2,98
10^{-4}	$10^9,30$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	-3,82
10^{-5}	$10^7,30$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	-4,22
10^{-6}	$10^5,38$	$5,13 \cdot 10^{-5}$	-4,29
10^{-7}	$10^4,62$	$3,25 \cdot 10^{-6}$	-5,51
10^{-8}	$10^4,60$	$4,92 \cdot 10^{-8}$	-7,31
10^{-9}	$10^4,60$	$2,66 \cdot 10^{-9}$	-8,58
10^{-10}	$10^4,60$	$2,43 \cdot 10^{-10}$	-9,61

TABLEAU 2

Distribution des particules Hg^{2+} , HgBr^+ , HgBr_2 , HgBr_3^- , HgBr_4^{2-} , HgOH^+ et Hg(OH)_2 en fonction de $(\text{Br}^-)_1$. (mole/litre)

$(\text{Hg}^{2+})_t = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.} \quad ; \quad \text{pH } 5$

$(\text{Br}^-)_1$	$(\text{Hg}^{2+})_1$	(HgBr^+)	(HgBr_2)	(HgBr_3^-)	(HgBr_4^{2-})	(HgOH^+)	(Hg(OH)_2)
10^0	$10^{-25,32}$	$10^{-16,27}$	$10^{-8,02}$	$10^{-5,62}$	$10^{-4,3}$	$10^{-22,82}$	$10^{-20,72}$
10^{-1}	$10^{-21,48}$	$10^{-13,43}$	$10^{-6,18}$	$10^{-4,78}$	$10^{-4,48}$	$10^{-18,98}$	$10^{-16,88}$
10^{-2}	$10^{-18,2}$	$10^{-11,15}$	$10^{-4,9}$	$10^{-4,5}$	$10^{-5,2}$	$10^{-15,70}$	$10^{-13,6}$
10^{-3}	$10^{-15,69}$	$10^{-9,64}$	$10^{-4,39}$	$10^{-4,99}$	$10^{-6,69}$	$10^{-13,19}$	$10^{-11,09}$
10^{-4}	$10^{-13,6}$	$10^{-8,55}$	$10^{-4,3}$	$10^{-5,9}$	$10^{-8,6}$	$10^{-11,10}$	$10^{-9,0}$
10^{-5}	$10^{-11,6}$	$10^{-7,55}$	$10^{-4,3}$	$10^{-6,9}$	$10^{-10,6}$	$10^{-9,10}$	$10^{-7,0}$
10^{-6}	$10^{-9,68}$	$10^{-6,63}$	$10^{-4,3}$	$10^{-7,98}$	$10^{-12,68}$	$10^{-7,18}$	$10^{-5,08}$
10^{-7}	$10^{-8,92}$	$10^{-6,87}$	$10^{-5,52}$	$10^{-10,22}$	$10^{-15,92}$	$10^{-6,42}$	$10^{-4,32}$
10^{-8}	$10^{-8,9}$	$10^{-7,85}$	$10^{-7,6}$	$10^{-13,2}$	$10^{-19,90}$	$10^{-6,40}$	$10^{-4,3}$
10^{-9}	$10^{-8,9}$	$10^{-8,85}$	$10^{-9,6}$	$10^{-16,2}$	$10^{-23,9}$	$10^{-6,40}$	$10^{-4,3}$
10^{-10}	$10^{-8,9}$	$10^{-9,85}$	$10^{-11,6}$	$10^{-19,2}$	$10^{-27,9}$	$10^{-6,40}$	$10^{-4,3}$

A l'aide de ces résultats, nous traçons les courbes de distribution des différentes particules en fonction de la concentration en bromure libre (Fig. 4) ou concentration en bromure total (Fig. 5).

I.4.5 - Choix du solvant

Nous travaillons soit en milieu aqueux, soit en milieu aqueux à 10% d'éthanol, l'alcool facilitant la mise en solution de certains organomercurels à étudier.

L'introduction de l'éthanol (pour spectrophotométrie ultraviolette) dans le milieu réactionnel n'apporte pas de modification dans le spectre d'absorption des halogénocomplexes. Seul un léger déplacement, de l'ordre du nanomètre, du maximum d'absorption est observé pour une teneur en alcool de 50%.

I.4.6 - Influence du pH sur la formation des halogénocomplexes

Les termes en (OH^-) et $(OH^-)^2$ sont négligeables dans l'expression de $\alpha_{Hg}(Br, OH)$ dans nos conditions de travail, c'est-à-dire aux environs de pH 5. Nous avons vérifié ceci en traçant $\alpha_{Hg}(Br, OH)$ pour $(Br^-) = 1 \text{ M}$ et $(Hg^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Nous avons alors :

$$\alpha_{Hg}(Br, OH) = 1 + \beta_1^{Br} + \beta_2^{Br} + \beta_3^{Br} + \beta_4^{Br} + \beta_1^{OH}(OH^-) + \beta_2^{OH}(OH^-)^2$$

$$\text{En milieu aqueux, } (OH^-) = \frac{10^{-14}}{(H^+)} \text{ soit}$$

$$\alpha_{Hg}(Br, OH) = 1 + \beta_1^{Br} + \beta_2^{Br} + \beta_3^{Br} + \beta_4^{Br} + 10^{-14} \beta_1^{OH}(H^+)^{-1} + 10^{-28} \beta_2^{OH}(H^+)^{-2}$$

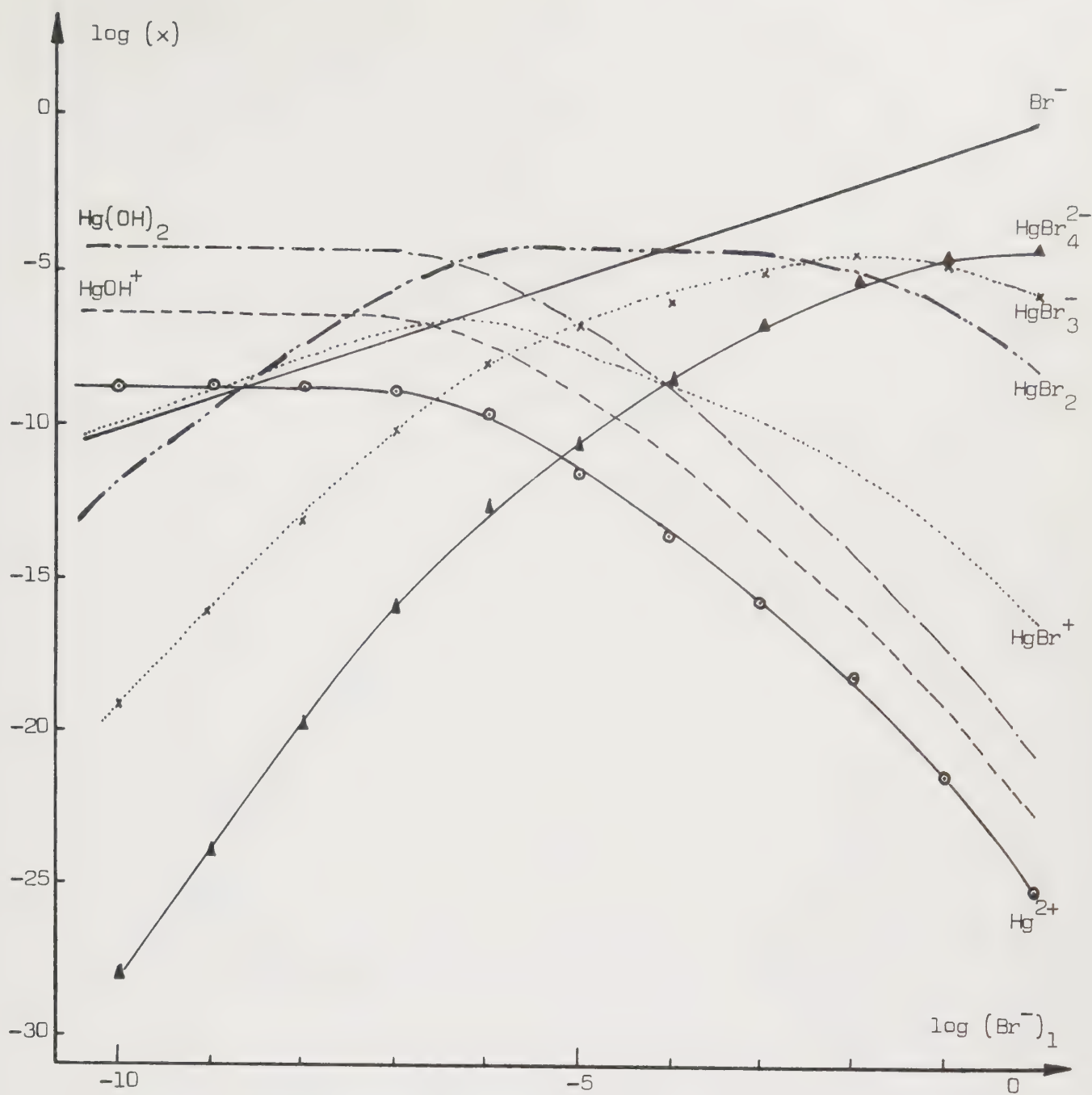


Figure 4 : Distribution des particules x : Hg^{2+} , HgBr^+ , HgBr_2 , HgBr_3^- , HgBr_4^{2-} , HgOH^+ et $\text{Hg}(\text{OH})_2$ en fonction de la concentration de bromure libre.

$$(\text{Hg}^{2+})_t = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.} ; \text{ pH } 5$$

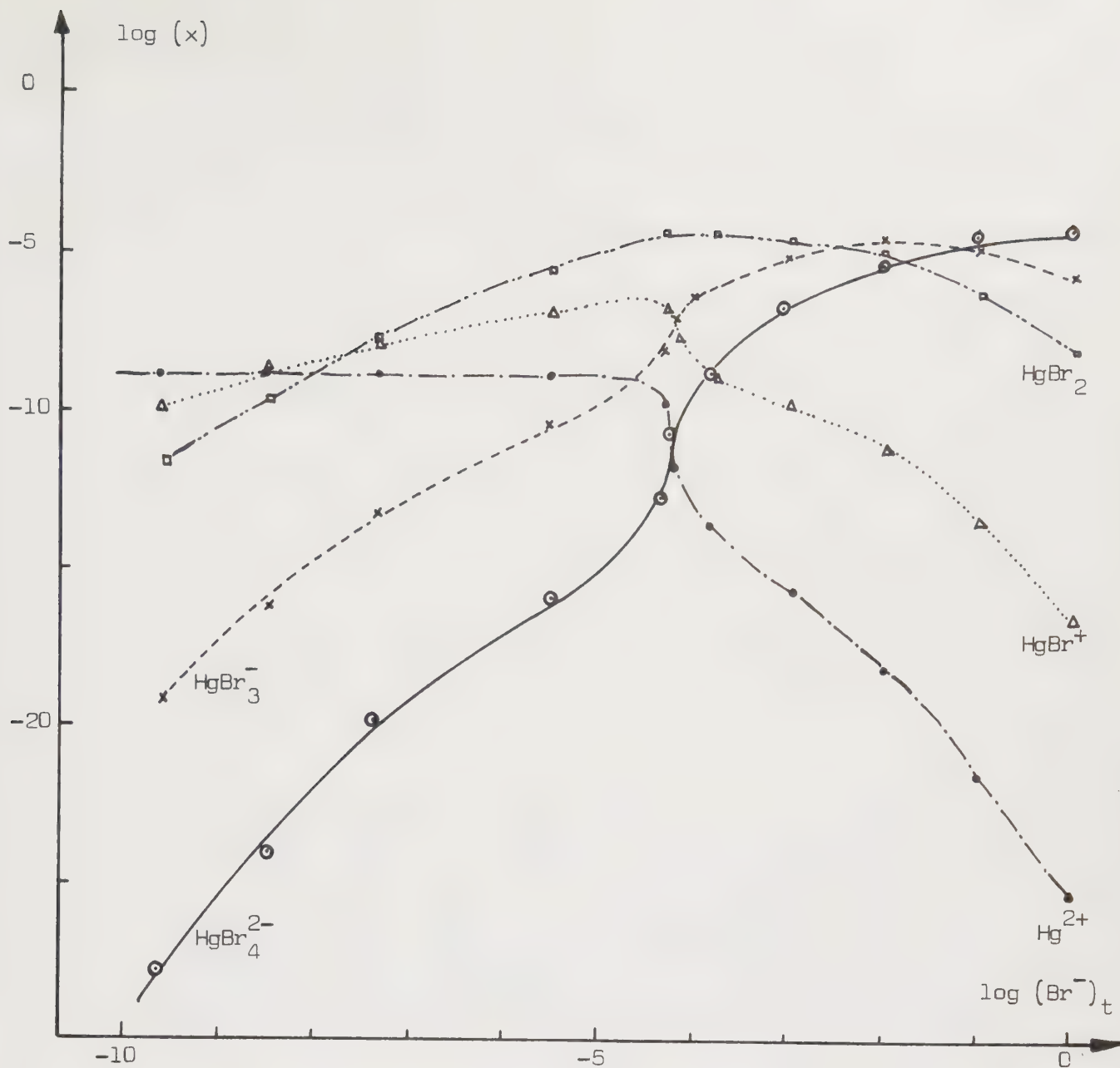


Figure 5 : Distribution des particules (x) : Hg^{2+} , HgBr^+ , HgBr_2 , HgBr_3^- et HgBr_4^{2-} en fonction de la concentration en bromure totale.

$$(\text{Hg}^{2+})_t = 5.10^{-5} \text{ Mole/litre ; pH } 5$$

Si le pH varie de 1 à 14 nous obtenons les résultats du tableau 3 :

TABLEAU 3

pH	1	2	12	13	14
(H^+)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$\log \alpha_{Hg}$	21,0	21,0	21,0	21,16	22,61

En milieu neutre, $\alpha_{Hg} (Br, OH)$ ne varie pas. (Fig. 6). Par conséquent, il en est de même pour les concentrations des particules en solution.

Expérimentalement, nous avons fait varier le pH de 7 à 2, par addition d'HCl, d'une solution de chlorure mercurique 5.10^{-5} M et de chlorure 1 M. Cette variation de pH n'apporte aucune modification dans l'absorption des chlorocomplexes. Il en serait de même pour les bromocomplexes, ceux-ci étant plus stables que les chlorocomplexes, donc moins soumis à l'influence du proton.

I.4.7 - Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage des halogénocomplexes sont tracées en portant la densité optique du maximum d'absorption du complexe en fonction de la concentration en mercure, ceci dans les conditions vues antérieurement. ($X^- = 1$ mole/litre ; milieu aqueux ou eau - 10% éthanol). (Fig. 7).

Nous avons également étudié l'influence de la température sur ces courbes d'étalonnage. Certes, la température influe sur les constantes d'équilibre des complexes, mais étant donné l'excès d'halogénures, la variation de ces constantes n'apporte pas de modification dans la concentration des différentes particules. Pour

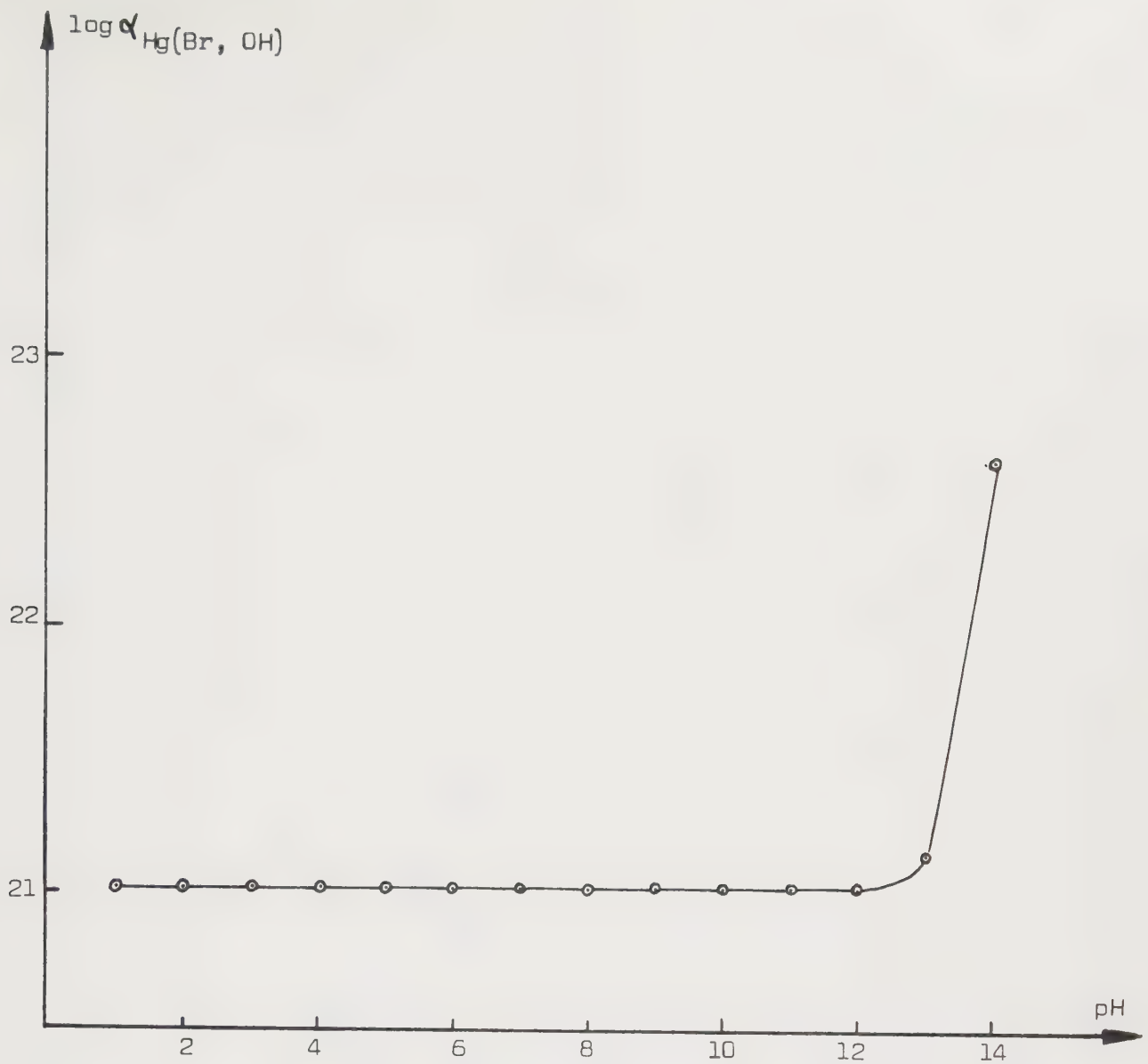


Figure 6 : Variation de $\alpha_{\text{Hg}(\text{Br}, \text{OH})}$ en fonction du pH pour $(\text{Br}^-) = 1 \text{ M}$.

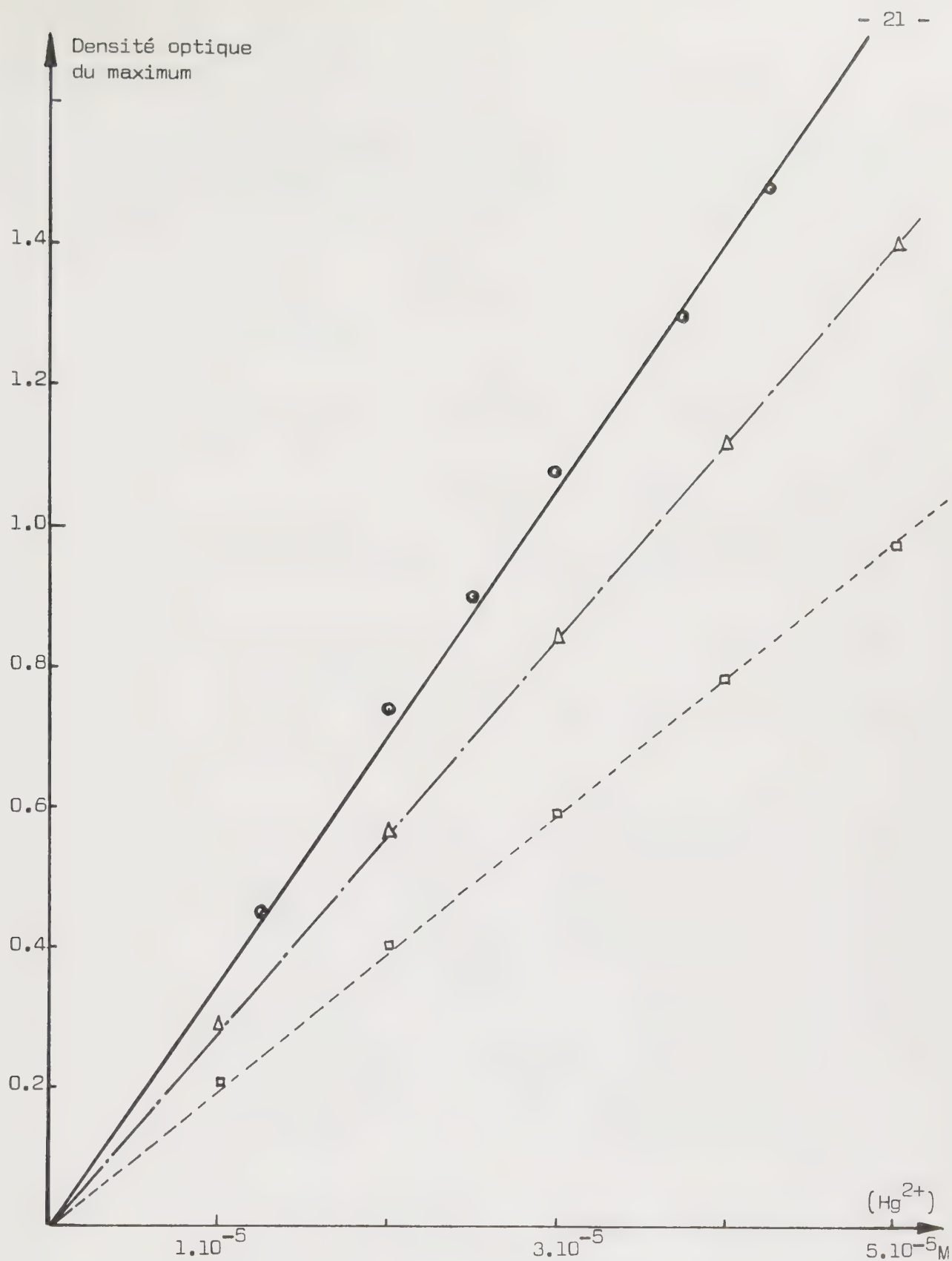


Figure 7 : Courbes d'étalonnage des halogénocomplexes.

- (Br⁻) = 1 M. ; densité optique à 247 nm.
- - -△- - - (Cl⁻) = 1 M. ; densité optique à 230 nm.
- - -□- - - (I⁻) = 1 M. ; densité optique à 322 nm.

vérifier ceci, nous avons également tracé les courbes d'étalonnage avec des solutions mercure/halogénure portées à 50°C. Nous n'avons pas noté de variation par rapport aux courbes obtenues à 25°.

I.4.8 - Discussion

Pour la suite de notre étude, nous utiliserons :

- les chloro ou bromocomplexes du mercure.
- une concentration de complexant au moins égale à 0,5 M et plus généralement de 1 mole par litre.
- des solutions de pH voisin de 5, sans pour autant être dans l'obligation de tamponner le milieu puisque le pH n'a pas d'action dans ce domaine pour une concentration molaire de bromure.
- le milieu aqueux ou eau à 10% d'éthanol, celui-ci n'apportant pas de modification des courbes d'étalonnage. Par contre, nous voyons sur la figure 3, que, en milieu eau-éthanol, la complexation du mercure est plus quantitative pour une même concentration en chlorure que dans le cas eau pure. Il y a modification des constantes d'équilibre des complexes mercuriques. Mais, nous verrons dans les chapitres suivants, que cette faible modification est négligeable dans la photolyse des organomercuriels.

II - ACTION D'UN RAYONNEMENT ULTRAVIOLET SUR LES HALOGENOCOMPLEXES

=====

Avant d'examiner le comportement des organomercuriels sous irradiation ultraviolette, nous avons étudié l'action de cette irradiation sur les produits attendus de la réaction, c'est-à-dire les halogénocomplexes.

II.1 - COMPORTEMENT DES CHLOROCOMPLEXES SOUS IRRADIATION ULTRAVIOLETTE

II.1.1 - En milieu aqueux

En milieu aqueux, la densité optique des chlorocomplexes formés à partir de $5 \cdot 10^{-5}$ mole de mercure ionique Hg^{2+} et de 1 mole de chlorure est à 230 nm de 1,4. (cuve de quartz de 1 cm).

Cette solution n'est pas modifiée par l'irradiation ultraviolette, pendant 8 heures, à 254 nm.

Cette irradiation n'a donc pas d'action sur les chlorocomplexes en milieu aqueux. (Fig. 8).

II.1.2 - En milieu eau-éthanol

Nous exposons la solution de chlorure mercurique et chlorure de sodium au rayonnement. Conditions opératoires :

$$(\text{HgCl}_2) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$(\text{Cl}^-) = 1 \text{ M}$$

milieu : eau - 10% éthanol.

La Fig. 8 montre que la densité optique à 230 nm décroît d'abord

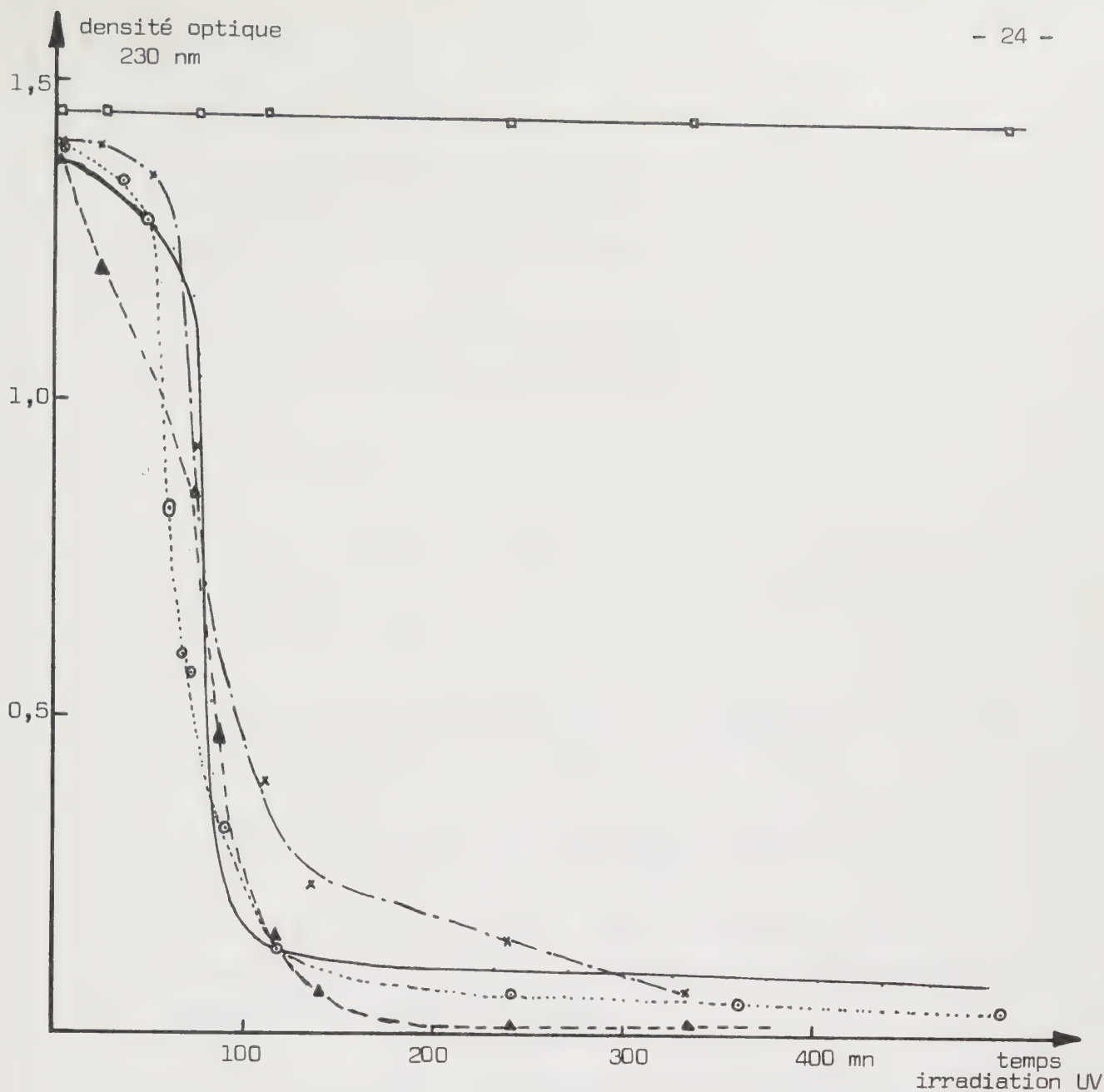


Figure 8 : Comportement des chlorocomplexes sous irradiation ultraviolette, en présence d'alcool.

$$(\text{Hg}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.} \quad ; \quad (\text{Cl}^{-}) = 1 \text{ M.}$$

- 100 % eau
- ×— 10 % méthanol
- 10 % éthanol
- 10 % isopropanol
- ▲— 10 % propanol

lentement en fonction du temps d'exposition, puis on observe une brusque disparition des chlorocomplexes qui se traduit par une chute de densité optique pour un temps d'exposition peu reproductible.

En remplaçant l'éthanol par un autre alcool, dans les mêmes conditions, nous avons le même phénomène. (Fig. 8).

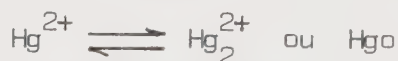
Il faut noter que :

- a) La solution irradiée ne présente pas d'autre maximum d'absorption. Il n'y a donc pas déplacement, mais bien disparition du maximum d'absorption à 230 nm.
- b) La température reste stable pendant l'irradiation. Il n'y a donc pas de réaction due à une élévation de température.
- c) La chute de densité optique est d'autant plus rapide que la concentration en alcool est grande. (Fig. 9).
- d) Cette réaction est réversible. Après suppression du rayonnement lumineux les chlorocomplexes se reforment en quelques heures. Le spectre caractéristique réapparaît.

Pour expliquer ce phénomène, nous avons émis plusieurs hypothèses :

1°) Il y a, lors de l'exposition au rayonnement ultraviolet, solvation des complexes par les molécules d'alcool.

2°) Il y a photoréduction ; le mercure Hg^{2+} est réduit :



cette réduction étant favorisée par la présence d'alcool.

3°) Photoréduction due à une impureté du milieu.

4°) L'hypothèse la plus probable est la formation, à partir de l'alcool, de radicaux qui réagissent sur les chlorocomplexes.

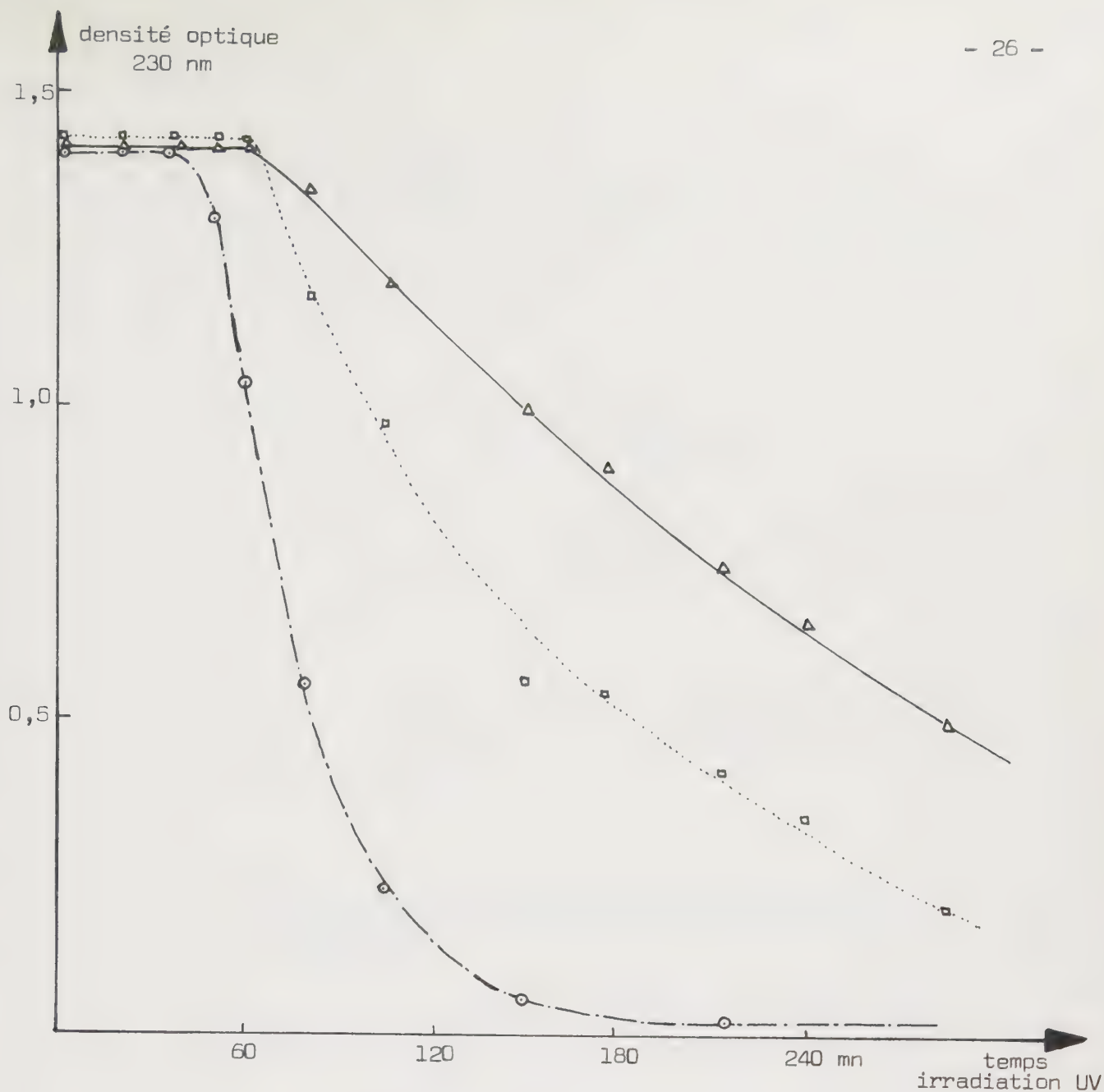


Figure 9 : Influence de la concentration d'éthanol sur la stabilité des chlorocomplexes sous irradiation ultraviolette.

$$(\text{Hg}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.} ; (\text{Cl}^{-}) = 1 \text{ M.}$$

- △— eau-1 % éthanol
- - -□- - - eau-2 % éthanol
- . - . -○- - - eau-3 % éthanol

Nous avons étudié de façon plus approfondie ces diverses hypothèses et cette réaction de transformation des chlorocomplexes, réaction que nous appellerons, provisoirement, phototransformation des chlorocomplexes.

II.2 - PHOTOTRANSFORMATION DES HALOGENOCOMPLEXES

Nous avons étudié la transformation des chlorocomplexes dans différents milieux ; nous nous sommes également intéressés aux différents facteurs susceptibles de jouer un rôle dans cette réaction : groupements fonctionnels, pH, etc...

Le premier point que nous avons examiné est le comportement des bromocomplexes afin de déterminer s'ils réagissent de la même façon que les chlorocomplexes.

II.2.1 - Comportement des bromocomplexes sous irradiation ultraviolette

Nous avons irradié les bromocomplexes dans les mêmes conditions que pour les chlorures :

$$(\text{Hg}^{2+}) = 5.10^{-5} \text{ M.}$$

$$(\text{Br}^{-}) = 1 \text{ M.}$$

dans divers milieux : eau, eau-éthanol, eau-propanol, eau-dioxane, eau-alcool butylique tertiaire.

Après 8 heures d'irradiation, nous n'observons aucune diminution de densité optique à 247 nm, contrairement au phénomène obtenu pour les chlorocomplexes.

II.2.2 - Comportement des chlorocomplexes en présence d'alcool butylique tertiaire

Les éthers ou les alcools peuvent, grâce aux doublets libres de l'oxygène, solvater un complexe. Nous avons émis l'hypothèse

d'une telle solvatation des chlorocomplexes. Dans ce cas, en supposant que cette solvatation modifie suffisamment le spectre d'absorption, le complexe solvaté, déplacé vers les faibles longueurs d'onde, serait masqué par l'absorption du solvant.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons remplacé l'éthanol par de l'alcool butylique tertiaire dont l'encombrement stérique de la molécule doit nuire à la solvation.

Conditions opératoires :

$$(\text{Hg}^{2+}) = 5.10^{-5} \text{ M.}$$

$$(\text{Cl}^{-}) = 1 \text{ M.}$$

- milieu :
- 1) H_2O - alcool butylique tertiaire (90-10)
 - 2) H_2O - éthanol (90-10)
 - 3) H_2O

Nous avons exposé simultanément ces trois solutions aux UV, les deux dernières servant de contrôle.

On remarque sur la Fig. 10 que la courbe de la solution 1 est une courbe intermédiaire entre la stabilité des complexes dans l'eau et la transformation complète comme avec l'éthanol. Bien qu'il y ait lente disparition des chlorocomplexes, la chute brutale de densité optique ne se produit pas.

Nous pouvons conclure que l'encombrement stérique de l'alcool butylique tertiaire empêche la phototransformation des chlorocomplexes.

II.2.3 - Particules nécessaires à la phototransformation des chlorocomplexes

Afin de déterminer quelles étaient les particules mises en présence nécessaires à cette transformation, nous avons effectué une série de mesures dont les résultats sont groupés dans le tableau 4.

TABLEAU N° 4

Particules nécessaires à la phototransformation des chlorocomplexes

ESSAI N°	CONCENTRATIONS AVANT EXPOSITION U.V.			OPERATION EFFECTUEE APRES 3 H. EXPOSITION U.V.	D.O. 230 nm RESULTANTE	REMARQUES
	Hg ²⁺	Cl ⁻	EtOH			
1	$5 \cdot 10^{-5} M$	1 M	10 %	NEANT	0,14	IL Y A DISPARITION DES CHLOROCOMPLEXES
2	0	1 M	10 %	ADDITION Hg ²⁺	1,34	LES CHLOROCOMPLEXES SE FORMENT
3	$5 \cdot 10^{-5} M$	0	10 %	ADDITION Cl ⁻	1,42	LES CHLOROCOMPLEXES SE FORMENT
4	$5 \cdot 10^{-5} M$	1 M	0	ADDITION EtOH	1,38	LES CHLOROCOMPLEXES SONT STABLES
5	$5 \cdot 10^{-5} M$	1 M	0	NEANT	1,42	REFERENCE MILIEU AQUEUX

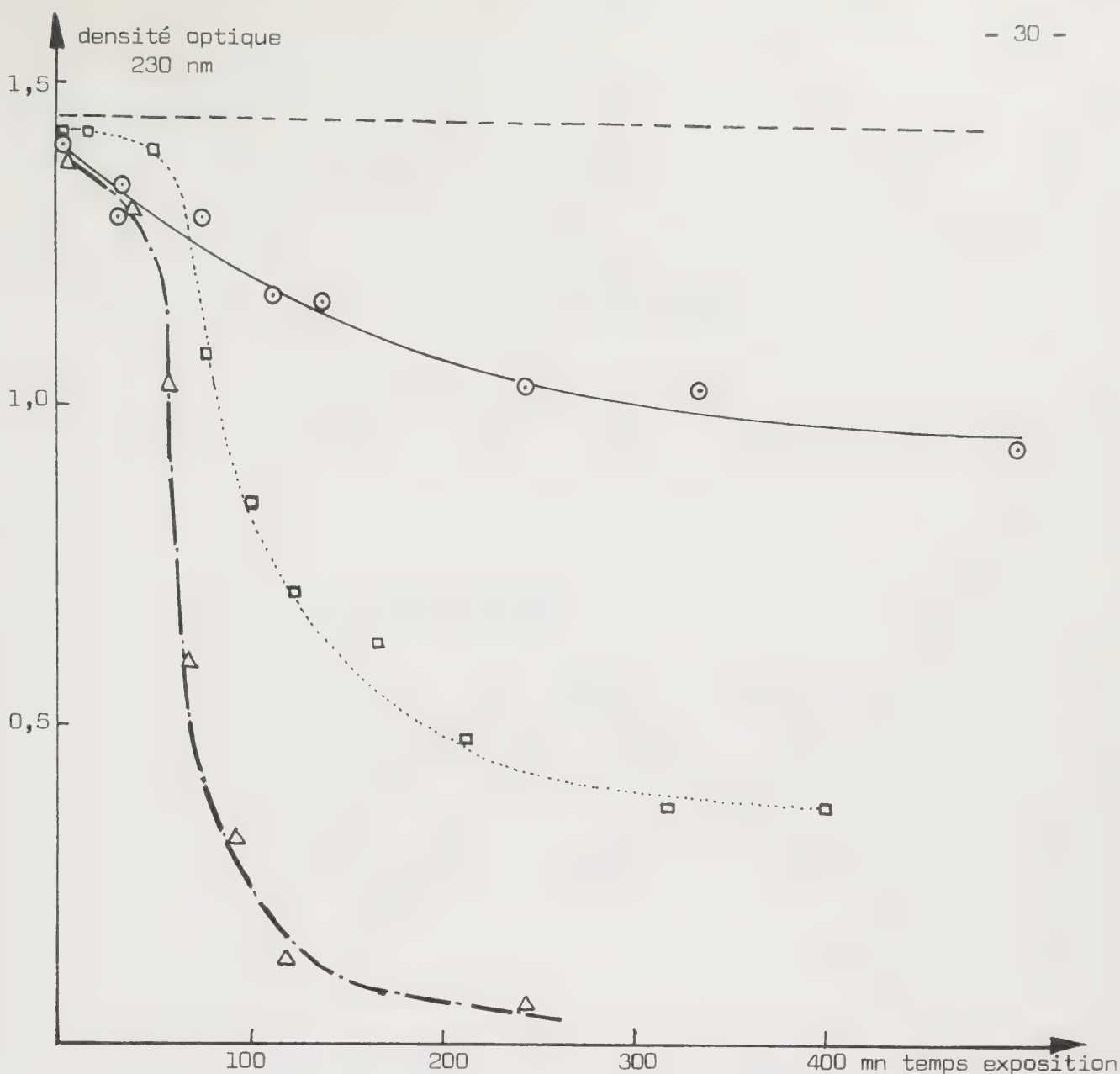


Figure 10 : Stabilité des chlorocomplexes dans différents milieux en fonction du temps d'irradiation.

$$(\text{Hg}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.} \quad ; \quad (\text{Cl}^{-}) = 1 \text{ M.}$$

- eau
- eau - 10 % alcool butylique tertiaire
- Δ- eau - 10 % formaldéhyde
- eau - 10 % éthanol

De ces résultats nous déduisons :

1°) L'éthanol, ou un autre alcool, est indispensable pendant l'irradiation pour avoir phototransformation des chlorocomplexes.

2°) Il n'y a pas de stade d'induction de la réaction. Sans mercure, alcool ou chlorure au temps initial le phénomène ne se produit pas.

II.2.4 - Adsorption du mercure

Nous avons suivi plus aisément la phototransformation des chlorocomplexes en utilisant la méthode des traceurs radioactifs. Pour cela, nous avons formé les chlorocomplexes en présence de mercure 203. La période de cet élément est de $46,57 \pm 0,03$ jours. Nous pouvons donc négliger les diminutions d'activité dues à la durée d'une manipulation.

Conditions opératoires :

Les activités des solutions sont mesurées sur un compteur "Auto Gamma" Packard.

$$(\text{Hg}^{2+}) = 5.10^{-5} \text{ M.}$$

$$(\text{Cl}^{-}) = 1 \text{ M.}$$

$$(\text{éthanol}) = 10 \%$$

$$(\text{Hg}_{203}^{2+}) = 3,6.10^{-7} \text{ M.}$$

La concentration en mercure radioactif étant plus de 100 fois inférieure au mercure non marqué, nous n'avons pas effectué de correction de concentration en mercure.

La solution $\text{Hg}^{2+}/\text{Cl}^{-}/\text{éthanol}/\text{eau}$ est exposée à l'ultraviolet dans des éprouvettes de quartz. Nous avons pu, de cette façon, mettre en évidence que, à la disparition des chlorocomplexes observée par la chute de densité optique, correspond une adsorption du mercure sur l'éprouvette.

Expérimentalement nous mesurons l'activité de l'éprouvette contenant la solution avant exposition UV (A_0). Puis après 3 heures d'irradiation, nous mesurons l'activité de la solution (A_s) et celle de l'éprouvette vide (A_e). Ces activités sont mesurées après déduction du bruit de fond.

Le pourcentage x de mercure fixé sur le quartz est :

$$x = \frac{100 \cdot A_e}{A_0}$$

Celui du mercure restant en solution :

$$x' = \frac{100 \cdot A_s}{A_0}$$

Une série de mesure donne les résultats consignés dans le tableau 5. Nous avons calculé l'écart type :

$$\begin{aligned} \sum x &= 2877,1 & \bar{x} &= \frac{\sum x}{n} = \frac{2877,1}{31} = 92,8 \% \\ \text{l'écart type } S &\text{ sera } S &= \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x)^2}{n - 1}} \\ \text{or } \sum (\bar{x} - x)^2 &= 732,9 &\text{ soit } S &= 4,94 \end{aligned}$$

En moyenne, 92,8 % du mercure est adsorbé sur les parois du tube de quartz.

Dans le cas où l'éthanol est remplacé par l'alcool butylique tertiaire, nous n'avons pas de phénomène de phototransformation des chlorocomplexes (voir Fig. 10). Nous avons vérifié à l'aide de mercure 203, il n'y a pas adsorption sur la paroi. Les résultats sont groupés dans le tableau 6.

II.2.5 - Stabilité des chlorocomplexes en présence de trifluoréthanol

L'alcool trifluoréthylique est bien connue pour sa passivité radiculaire. En effet, contrairement à l'éthanol, il ne donne pas, ou que très peu, de radicaux lors d'une irradiation lumineuse. La réaction de phototransformation des chlorocomplexes ne sera donc

TABLEAU 5

Adsorption du mercure sur les parois du tube de quartz lors de la phototransformation des chlorocomplexes

$x =$ % Hg fixé	$x' =$ % Hg solution	$(\bar{x} - x)$	$(\bar{x} - x)^2$	$x =$ % Hg fixé	$x' =$ % Hg solution	$(\bar{x} - x)$	$(\bar{x} - x)^2$
91,3	11,6	1,5	2,2	89,2	15,6	3,6	13
98,8	7,7	6	36	95,8	9,2	3	9
96,1	6,6	3,3	10,9	87,3	12,2	5,5	30
94,6	8,0	1,8	3,2	90,8	7,6	2	4
96,8	6,7	4	16	95,1	5,6	2,3	5,6
91,8	7,5	1	1	84,1	20,4	8,7	75,6
91,4	8,4	1,4	1,9	96,9	9,8	4,1	16,8
83,0	11	9,8	96	93,9	7,8	1,1	1,2
80,0	15,7	12,8	154	96	8,3	3,2	10,2
92,9	10,8	0,1	0,01	97,5	8,2	4,7	22
84,9	17,6	7,9	62,1	96,2	6,9	3,4	11,5
96,0	8,5	3,2	10,2	93	7,4	0,2	0,04
97,0	8,2	4,6	17,6	99	6	6,2	38,5
91,7	10,2	1,1	1,2	96,4	5,1	3,6	13
91,4	11	1,4	1,9	99,8	2	7	49
88,4	18,4	4,4	19,3				

TABLEAU 6

Etude de l'adsorption du mercure en présence d'alcool butylique-tertiaire

$(\text{Hg}^{2+}) = 5.10^{-5} \text{ M}$; $(\text{Cl}^-) = 1 \text{ M}$.

Tube n°	Milieu	Activité du tube plein après UV (cpm)	Activité du tube vide après UV (cpm)	Activité de la solution après UV (cpm)	% du mercure adsorbé
1	eau-10% alcool butylique-t.	11 444	47	10 457	0
2	" "	11 189	188	10 298	0
3	" "	11 650	254	10 378	0
4	eau-10% éthanol	11 655	9 809	1 127	84,1

pas possible avec cet alcool si elle nécessite la présence de radicaux. Par contre, on l'observera si elle est due à la solvation du complexe, car les doublets libres de l'oxygène demeurent.

Nous n'avons pas obtenu de variation de la densité optique à 230 nm dans ce cas. L'alcool trifluoréthylique comme l'eau n'agit donc pas sur les chlorocomplexes. (Fig 11).

La phototransformation des chlorocomplexes sous lumière ultraviolette en présence d'alcool est probablement une réaction radicalaire, les radicaux initiateurs étant formés à partir de l'alcool.

II.2.6 - Action d'un polyalcool sur les chlorocomplexes

Nous avons utilisé d'autres alcools ou de l'éthanol de diverses provenances pour confirmer l'obtention de phototransformation, afin d'éliminer les possibilités de réaction due à une impureté du produit utilisé.

Nous avons utilisé également un polyalcool, la glycérine pour déterminer si le fait d'avoir plusieurs groupements alcooliques favorisait ou non la phototransformation des chlorocomplexes. Nous avons pour cela exposé une solution aqueuse d'acétate mercurique et de chlorure de sodium à 10 % de glycérine sous irradiation.

Les résultats obtenus (Fig. 11) montrent le même phénomène de disparition des chlorocomplexes, mais la cinétique n'est pas modifiée. Elle n'est pas plus rapide que dans le cas d'un mono-alcool.

II.2.7 - Action d'un aldéhyde sur les chlorocomplexes sous irradiation ultraviolette

Les aldéhydes étant réducteurs, nous devrions obtenir le phénomène de phototransformation des chlorocomplexes avec un

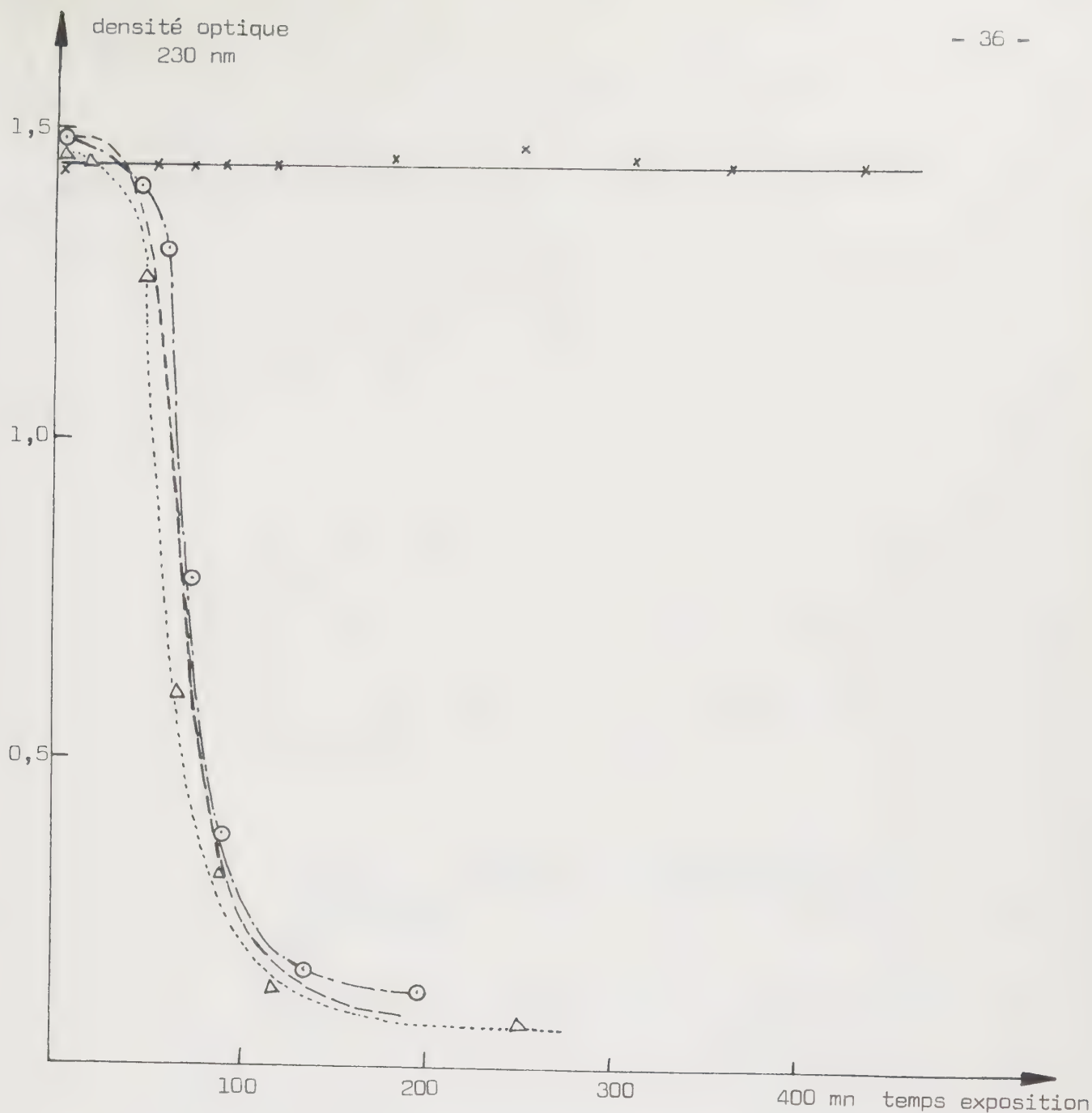


Figure 11 : Etude de la stabilité des chlorocomplexes du mercure dans différents milieux, en fonction du temps d'irradiation au rayonnement ultraviolet.

- x — (Hg^{2+}) = $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; (Cl^-) = 1 M ; eau - 10 % de trifluoréthanol
- - - ○ - - - (Hg^{2+}) = $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; (Cl^-) = 1 M ; eau - 10 % éthanol (Merck)
- — — (Hg^{2+}) = $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; (Cl^-) = 1 M ; eau - 10 % éthanol (Fluka)
- - - Δ - - - (Hg^{2+}) = $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; (Cl^-) = 1 M ; eau - 10 % glycérine

aldéhyde remplaçant l'alcool, ceci dans l'hypothèse de photo-réduction du mercure par une impureté de l'éthanol.

Nous avons exposé le mélange suivant au rayonnement ultraviolet :

$$(\text{Hg}^{2+}) = 5.10^{-5} \text{ M.}$$

$$(\text{Cl}^{-}) = 1 \text{ M.}$$

$$(\text{HCHO}) = 10 \%$$

En présence d'éthanal on observe une diminution de la densité optique (Fig. 10), diminution plus lente qu'en présence d'éthanol. Le phénomène de phototransformation n'est certainement pas dû à une réduction du mercure par les traces d'aldéhyde qui se trouveraient dans l'éthanol, puisqu'en présence d'un excès d'aldéhyde la cinétique est plus lente.

II.2.8 - Evolution du pH lors de la phototransformation des chlorocomplexes

Poursuivant l'étude du mécanisme de la transformation des chlorocomplexes en présence d'éthanol, nous avons suivi les variations de pH pendant la réaction. Au préalable, nous avons vérifié que l'introduction d'éthanol et de chlorure dans le milieu n'apportait pas d'importantes modifications dans la détermination du pH. Pour cela, nous avons mesuré, dans nos conditions de concentrations en chlorure et éthanol, les pH de solutions de concentrations connues en protons, solutions obtenues à partir de dilution d'acide chlorhydrique (la dissociation de l'éthanol est négligée). La Fig. 12 représente le pH mesuré en fonction de la concentration en H^{+} en milieu aqueux, et dans le milieu eau-éthanol en présence de chlorure.

Le changement de milieu n'apporte pas d'importantes modifications dans la mesure du pH.

Nous avons exposé des tubes de quartz contenant chacun 10 ml de solution de chlorure mercurique, chlorure et éthanol à la lumière

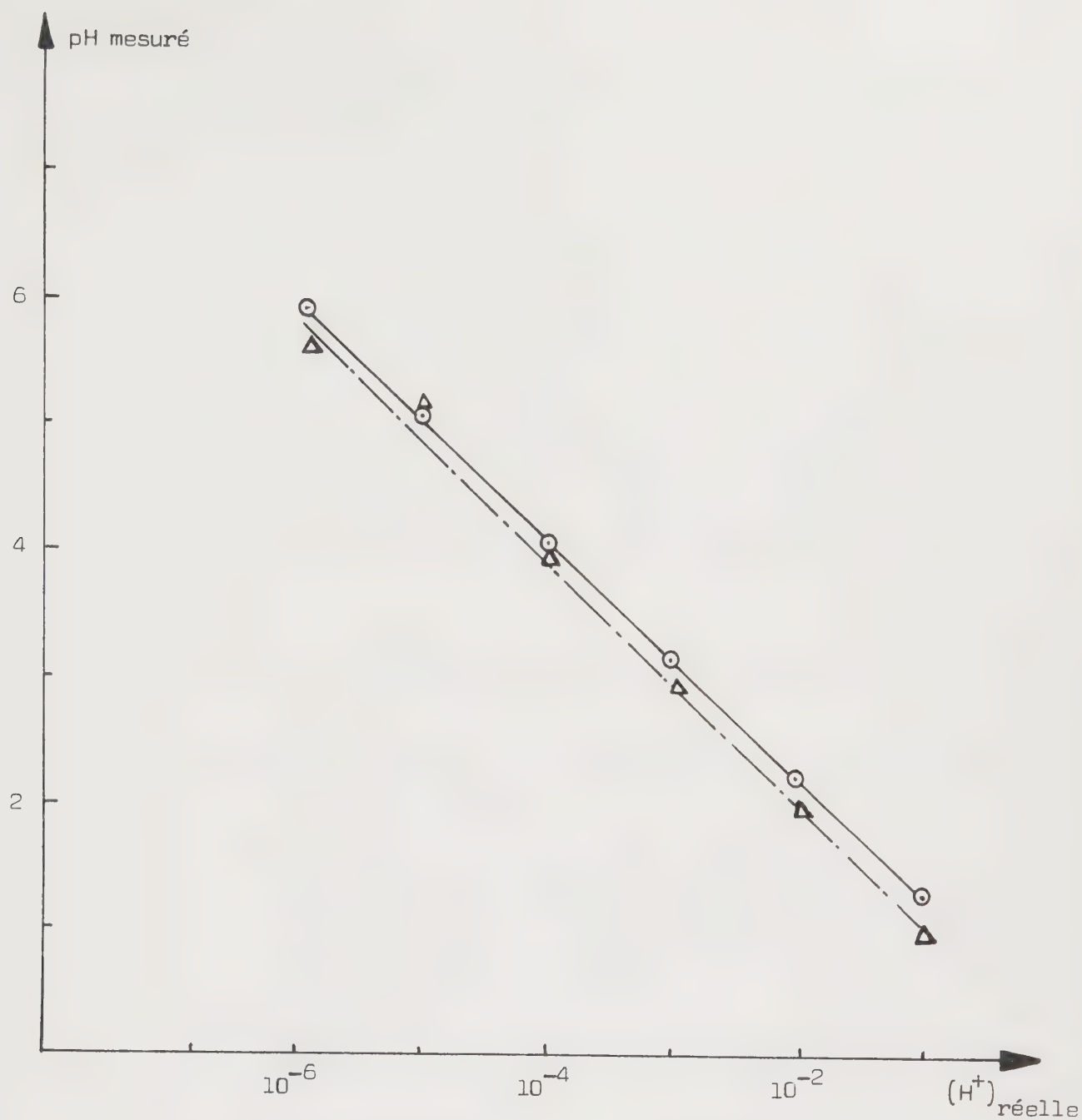


Figure 12 : Influence du milieu sur la mesure du pH.

—○—

eau

—△—

eau - 10 % d'éthanol ; $(Cl^-) = 1 \text{ M.}$

ultraviolette. Le pH de la solution est mesuré avant et après exposition, c'est-à-dire avant et après transformation des chloro-complexes. La réaction est suivie par spectrophotométrie.

Nous avons fait varier la concentration en mercure. Mais, pour conserver l'excès de complexant, et pour ne pas avoir de paramètre variable autre que celui désiré, nous avons fixé la concentration en chlorure à 2,5 moles/litre et celle d'éthanol à 10 %. Dans ce cas, le seul facteur variable est la concentration en mercure. Un tube ne contient pas de mercure mais est exposé à la lumière, tandis qu'un autre contenant du mercure n'est pas exposé. Ces deux tubes servent de référence. Les résultats sont groupés dans le tableau 7. Nous pouvons faire les constatations suivantes :

- 1°) A la disparition des chlorocomplexes correspond une diminution de pH.
- 2°) Cette variation de pH augmente avec la concentration initiale de mercure.
- 3°) En l'absence de mercure (tube T_2) il n'y a pas de variation de pH. La faible variation observée (0,5) est probablement due à la variation de la concentration en CO_2 dissous dans la solution.
- 4°) Sans irradiation ultraviolette (tube T_1) il n'y a pas de variation de pH.

Il y a donc corrélation entre le phénomène de disparition des chlorocomplexes et la diminution de pH.

Par contre, nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'acide autre que par la variation du pH de la solution.

Est-ce la variation de pH qui est cause de la phototransformation des chlorocomplexes ? Pour répondre à cette question, nous avons effectué des mesures en milieu tamponé. Ainsi, les protons formés sont neutralisés.

Pratiquement, une cuve de quartz contenant une solution de 5.10^{-5} M en mercure à 10 % d'éthanol, et molaire en chlorure de densité optique initiale 1,42 et de pH 4,80, est exposée pendant 90 minutes à l'ultraviolet. Le pH final est de 3,9 soit un Δ pH de 0,9 tandis que la densité optique à 230 nm devient nulle.

Parallèlement, une seconde cuve contenant les mêmes particules en solution, mais en plus un tampon acide acétique (0,1 M) et acétate de sodium (0,1 M), est exposée pendant le même temps. Le pH initial est de 4,65, le final de 4,64. La variation de pH est nulle mais la densité optique à 230 nm est voisine de 0.

Ce n'est donc pas la diminution de pH qui provoque la phototransformation.

Remarque : Après 8 jours d'attente, nous avons mesuré la densité optique d'une solution phototransformée non tamponnée : 80 % du mercure se retrouve sous forme de chlorocomplexes, mais le pH reste sensiblement le même qu'après phototransformation. Il y a donc bien eu formation d'acide lors de la réaction.

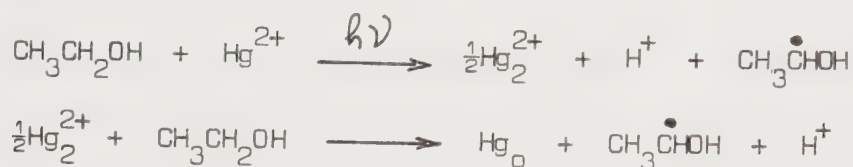
II.2.9 - Photoréduction : proposition d'un mécanisme

Des hypothèses émises au début de ce chapitre (page 25) celle qui est basée sur la réduction du mercure nous semble la plus probable. En effet, les différents résultats obtenus sont compatibles avec l'hypothèse d'une autoxydation de l'éthanol, autoxydation catalysée par la lumière et par les ions métalliques susceptibles de donner lieu à une transition d'oxydoréduction.

Ces phénomènes d'autoxydation sont bien connus pour les aldéhydes. SYKES⁽⁶³⁾ donne l'exemple d'oxydation du benzaldéhyde en acide benzoïque avec passage par des intermédiaires radicalaires et réduction du métal.

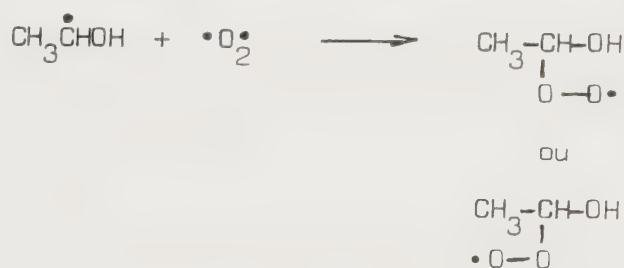
Dans notre cas, nous pouvons avoir une oxydation de l'éthanol en éthanal avec réduction des sels mercuriques en composés mercureux. Nous proposons le mécanisme suivant, mécanisme répondant au schéma général des réactions d'autoxydation.

Initiation :



Propagation :

le radical formé réagit avec l'oxygène dissous pour former un radical peroxyde :



Ce nouveau radical réagit à son tour sur une molécule d'éthanol pour former un composé instable



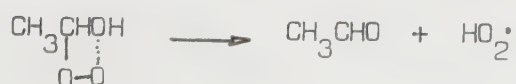
Selon SEMENOV⁽⁶⁴⁾, il y a compétition entre l'action des radicaux peroxydes $\text{RO}_2\cdot$ sur la substance initiale d'une part,



et le réarrangement puis décomposition des radicaux d'autre part :



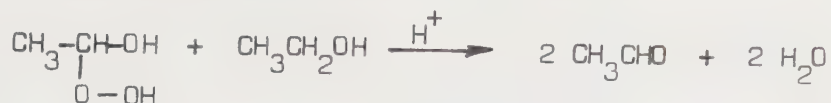
Ici, nous aurions les réarrangements suivants :



ou



L'intermédiaire instable formé lors de la phase de propagation réagit à son tour sur une molécule de solvant en présence de protons formés lors de la réduction du mercure



Les résultats précédents sont compatibles avec ce mécanisme. La présence d'alcool ou de mercure dès le début de la réaction est nécessaire (voir tableau 4) puisqu'ils jouent un rôle dans le mécanisme proposé. De même, l'excès de chlorure intervient en favorisant le déplacement de l'équilibre vers la réduction du mercure par la précipitation de calomel puis de mercure élémentaire.

Le mercure sous sa forme réduite étant insoluble dans l'eau, s'adsorbe sur les parois du récipient. (Confirmation des résultats du paragraphe II.2.4).

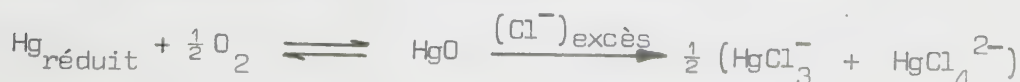
Nous avons étudié le phénomène de régénération des chlorocomplexes à partir de solutions réduites aux ultraviolets afin de confirmer ce mécanisme de réaction.

II.2.10 - Réoxydation du mercure après photoréduction

A partir de solutions photoréduites nous avons suivi la formation de chlorocomplexes en fonction du temps, par mesures spectrophotométriques. A. GORGIA⁽⁹⁾ a montré que l'oxydation du mercure métallique dans l'eau est due à la présence d'oxygène dissous.

Pratiquement, nous observons une augmentation progressive de la densité optique à 230 nm due aux chlorocomplexes du mercure (II), c'est-à-dire qu'il y a oxydation de Hg_0 en Hg^{2+} par l'oxygène dissous dans les solutions photoréduites que nous conservons à 25° à l'abri de la lumière. (Fig. 13).

Nous avons probablement la réaction suivante :



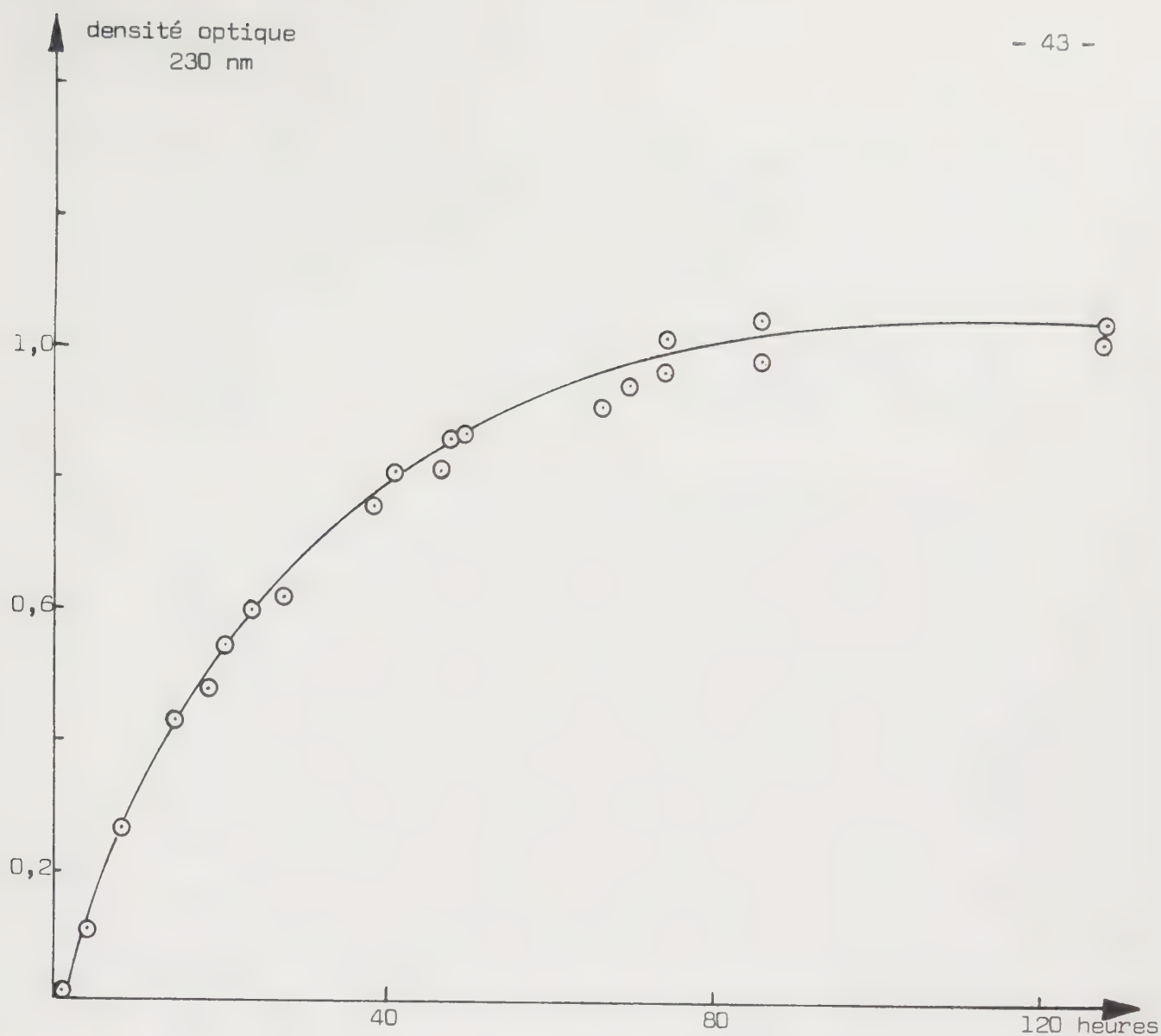


Figure 13 : Régénération des chlorocomplexes après exposition à la lumière ultraviolette.

$(\text{Hg}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$

$(\text{Cl}^-) = 1 \text{ M.}$

éthanol 10 %

Pour confirmer l'hypothèse de photoréduction du mercure lors de l'exposition sous ultraviolet des solutions en présence d'éthanol, nous avons effectué quelques essais d'oxydation de mercure métallique, dans nos conditions de travail, afin de pouvoir comparer les courbes d'oxydation du mercure métallique et de régénération des chlorocomplexes à partir de solutions photo-réduites.

Pour cela, nous avons étudié l'oxydation du mercure dans des suspensions de mercure métallique $5 \cdot 10^{-5}$ M et 10^{-4} molaire. Ces suspensions sont obtenues en pesant dans un ballon jaugé de 500 ml une microgoutte de mercure métallique de 5 ou 10 mg. Le ballon est ensuite rempli d'une solution molaire de chlorure de sodium contenant 10 % d'éthanol et 90 % d'eau. Le pH de cette "solution" est amené à 4 pour la solution $5 \cdot 10^{-5}$ M et à 3,5 pour la 10^{-4} molaire, par addition d'acide chlorydrique. On se trouve ainsi approximativement dans les conditions des solutions irradiées sous ultraviolet. Le ballon est alors passé pendant une heure dans un appareil à ultrasons sur une fréquence de 50 Hertz. La microgoutte de mercure est ainsi fragmentée. Nous avons mesuré ensuite la densité optique à 230 nm de cette solution en fonction du temps.

Nous avons fait de même pour une suspension de calomel. Les résultats obtenus nous permettent de tracer les courbes de la Figure 14.

Résultats :

Sur la Figure 15, nous voyons que la courbe d'oxydation d'une suspension de mercure métallique est identique à celle de régénération des chlorocomplexes.

La cinétique d'oxydation à partir de mercure métallique est plus lente, mais ceci peut s'expliquer par la différence de surface de contact Hg_0 /solution : dans le cas d'une photoréduction les particules réduites sont de taille moléculaire, tandis que pour une suspension les microgouttes sont visibles à l'oeil nu.

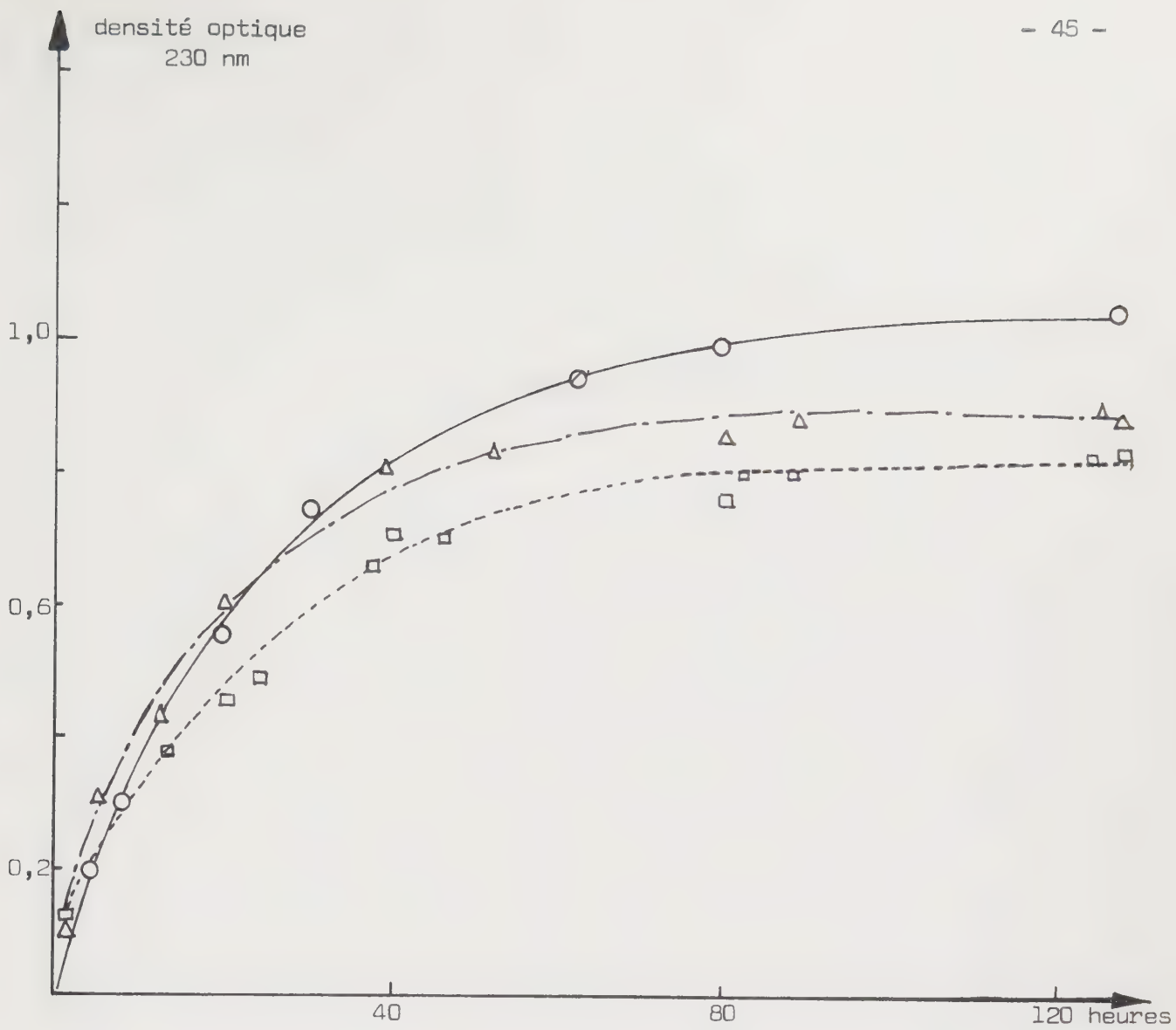


Figure 14 : Etude de l'oxydation du mercure métallique, du calomel et régénération des chlorocomplexes après réduction.

$\text{---}\bigcirc\text{---}$ $(\text{Hg}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$; $(\text{Cl}^-) = 1 \text{ M.}$ (régénération des chloro-complexes).
 $\text{---}\triangle\text{---}$ $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$; $(\text{Cl}^-) = 1 \text{ M.}$ (oxydation de Hg I).
 $\text{---}\square\text{---}$ $(\text{Hg}_0) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$; $(\text{Cl}^-) = 1 \text{ M.}$ (oxydation de Hg_0).

milieu : eau - 10 % éthanol ; pH 3,5

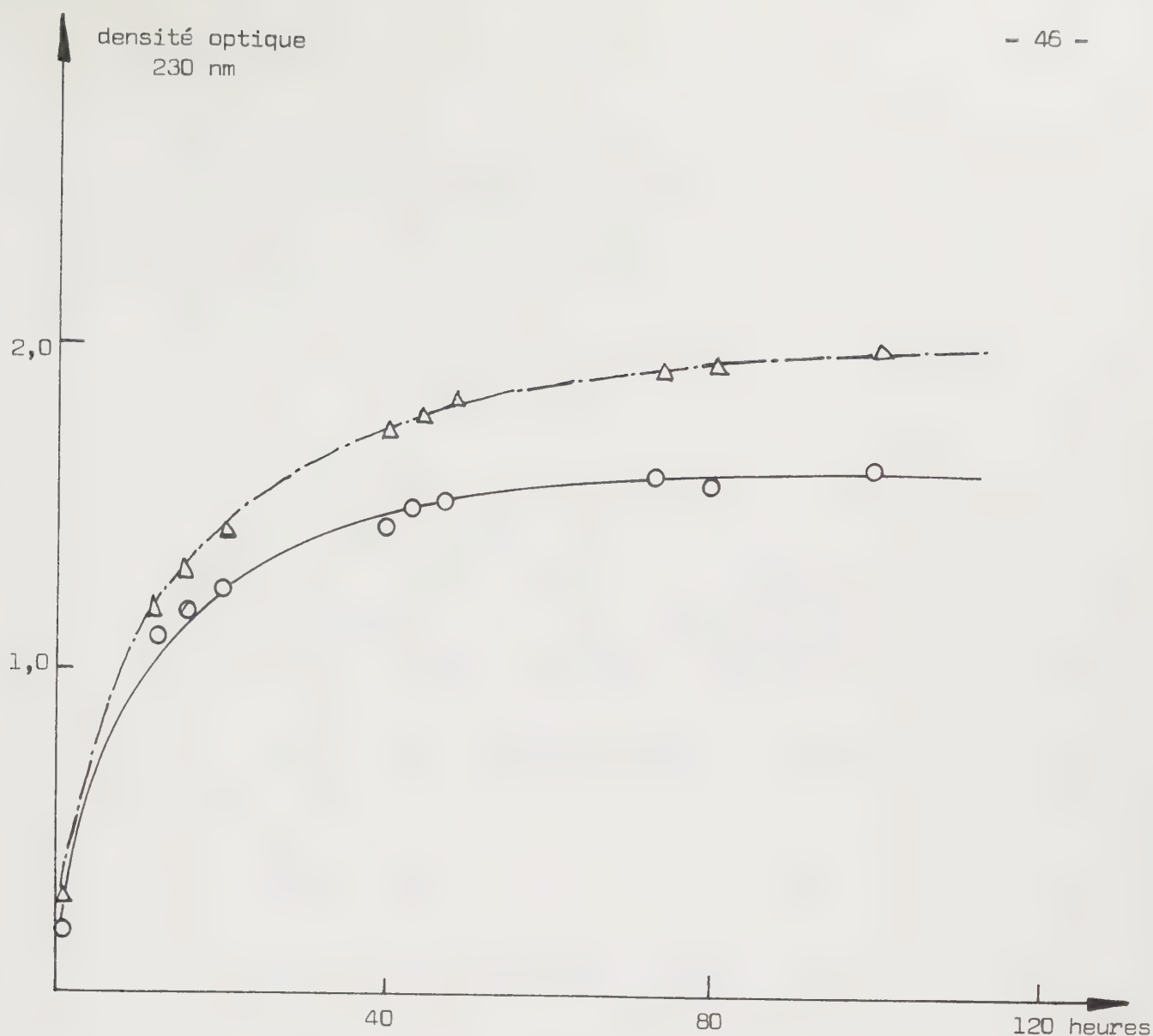


Figure 15 : Etude de l'oxydation du mercure métallique et régénération des chlorocomplexes.

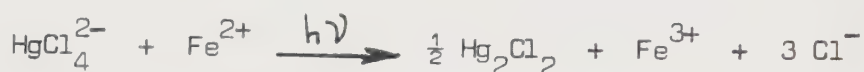
—○— $(Hg_0) = 10^{-4} \text{ M.} ; (Cl^-) = 2 \text{ M. (oxydation } Hg_0)$
 -.-△-.- $(Hg^{2+}) = 10^{-4} \text{ M.} ; (Cl^-) = 2 \text{ M. (régénération des chlorocomplexes).}$

milieu : eau - 10 % éthanol ; pH 3,5

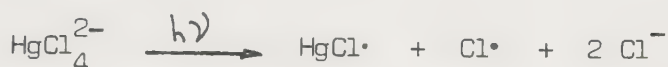
Cette différence de surface réactionnelle explique que nous ayons toujours obtenu des courbes d'oxydation de cinétique plus lente. Mais la similitude des courbes nous permet de confirmer l'hypothèse d'une photoréduction du mercure lors de l'exposition des chloro-complexes à l'ultraviolet.

II.2.11 - Discussion

Nous avons également émis l'hypothèse d'une réduction du mercure par une impureté du milieu. Un phénomène de ce type est cité par NOSONOVICH⁽⁶⁵⁾ dans des solutions contenant HgCl_2 , FeCl_2 , LiCl et HCl . La réaction photochimique est dans ce cas la suivante :



avec pour mécanisme :



Nous n'avons pas retenu cette photoréduction comme possible dans notre cas car, l'éthanol n'est pas utile ici ce qui est contraire à nos résultats, et d'autre part parce que le mécanisme proposé passe par l'oxydation du fer. Or, nous avons réalisé la photoréduction en remplaçant le chlorure de sodium qui contient des traces de $\text{Fe}(\text{CN})_6$, par du chlorure de potassium qui ne contient pas de fer. La photoréduction a lieu ; elle est donc indépendante de la teneur en fer des solutions.

MATSUSHIMA et SAKURABA⁽⁶⁶⁾ ont noté une réduction du mercure (II) dans la photolyse d'un système ion uranyl/éthanol. Dans leurs conditions de travail, le mercure précipite et les courbes de transmittance des solutions en fonction du temps d'irradiation qu'ils obtiennent sont similaires à nos courbes de photoréduction.

II.2.12 - Résumé

Nous avons vu dans ce chapitre un phénomène important, la photoréduction des chlorocomplexes du mercure en présence d'éthanol lors de leur irradiation sous ultraviolet. Cette photoréduction est probablement une réaction radicalaire nécessitant la présence de chlorure en excès et d'éthanol. Elle s'accompagne d'une variation de pH et d'une adsorption du mercure réduit sur les parois du récipient réactionnel.

Après réduction, le mercure en solution s'oxyde en présence de l'oxygène dissous et il y a ainsi régénération des chlorocomplexes.

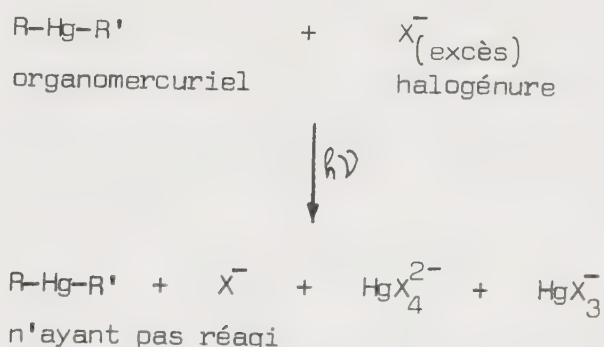
Il faut noter également que les bromocomplexes ne réagissent pas de cette façon. Ceci s'explique probablement par le fait de leur plus grande stabilité.

III - PHOTOLYSE DES ORGANOMERCURIELS

III.1 - PRINCIPE

Nous étudions dans ce chapitre la stabilité de la liaison carbone-mercure des composés organiques du mercure, et d'autre part les possibilités de rupture de cette liaison en vue de la libération de Hg lorsque les composés sont, sous certaines conditions, soumis à un intense rayonnement ultraviolet.

En nous inspirant de la méthode utilisée par BROWN et collaborateurs ⁽⁸⁾, nous suivons la démercuration des organomercuriels en observant la formation d'halogénocomplexes du mercure selon le schéma général suivant :



La différence de densité optique $\Delta D = D_t - D_{to}$, correspondant à la formation d'halogénocomplexes, équivaut à la mesure de la démercuration de l'organomercurel initial.

$$\Delta D = D_t - D_{to} = k(\text{HgX}_3^- + \text{HgX}_4^{2-}) \equiv \text{démercuration}$$

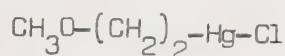
Expérimentalement, les solutions d'organomercuriels à irradier sont exposées dans des cuves de quartz au rayonnement de 254 nm, à 10 cm de la lampe.

III.2 - PRODUITS UTILISES

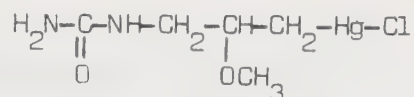
Nous avons utilisé trois types d'organomercuriels :
aliphatiques, aromatiques et "symétriques".

III.2.1 - Organomercuriels aliphatiques

Dans cette série nous avons choisi le chlorure de méthoxy-éthyl-mercure (M.E.M.)

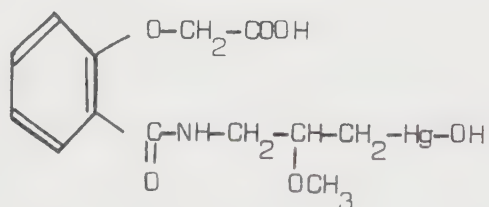


Le mercure est lié au carbone d'un radical aliphatique.
Nous avons également étudié la Chlormérodrine ou 3-chloromercuri-2 méthoxy-propylurée (CME).



Ce composé présente la même structure de bout de chaîne que le méthoxy-éthyl-mercure. Il a l'avantage d'être soluble dans l'eau.

Pour avoir une vue d'ensemble dans cette série, nous avons également étudié le comportement du Mersalyl ou acide O-(3(hydroxymercuri-)2-méthoxy propyl-carbamoyl) phénoxyacétique.



Ce composé, bien que comportant un cycle aromatique, peut-être considéré comme aliphatique par rapport au mercure.

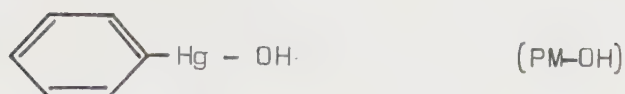
III.2.2 - Organomercuriels aromatiques

Dans cette série, le mercure est lié au carbone d'un cycle aromatique.

Nous avons choisi l'acétate et l'hydroxyde de phénylmercure :



et



Ces deux composés nous montreront également les différences éventuelles de réactivité du fait de leur partie anionique dissemblable.

Nous avons également examiné le comportement d'un sel double de mercure, le Merfen, mélange d'hydroxyde et de borate de phénylmercure :



III.2.3 - Organomercuriels "symétriques"

L'étude des organomercuriels se terminera en examinant le comportement du diéthylmercure



et du diméthylmercure



Nous n'avons pas classé ces composés dans la série aliphatique car leurs réactivité et stabilité sont différentes . (80)

Il est intéressant d'étudier le comportement photochimique du méthylmercure car ce composé constitue le stade final du cycle de transformation des organomercuriels ou du mercure minéral par les microorganismes et par conséquent, c'est le composé prédominant et le plus toxique dans les pollutions mercurielles. (15).(79)

Nous avons étudié également le bromure de méthylmercure CH_3HgBr . Nous avons classé volontairement ce composé non symétrique dans cette série afin de pouvoir comparer sa réactivité avec celle du diméthylmercure.

III.3 - ACTINOMETRIE

Afin d'avoir des résultats reproductibles lors de l'étude de la photolyse des organomercurels, nous avons fixé le maximum de paramètres : concentrations, pH, température, etc...

Pour ce qui est du flux lumineux émis par la lampe ultra-violette, nous nous sommes aperçus que, bien que la distance lampe-cuve soit fixe, la photolyse variait dans le temps avec l'âge de la lampe. Les courbes formation d'halogénocomplexes en fonction du temps n'étaient pas reproductibles.

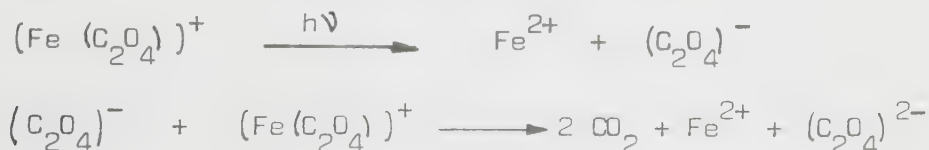
Aussi, pour palier cet inconvénient, et supprimer le paramètre vieillissement de la lampe d'une part, et afin d'utiliser une unité indépendante du matériel d'autre part, nous tracerons les courbes de formation d'halogénocomplexes non plus en fonction du temps, mais de l'énergie lumineuse reçue, cette valeur étant indépendante du type de lampe ou de son âge.

III.3.1 - Principes de l'actinométrie

L'actinométrie permet de mesurer l'énergie lumineuse absorbée par des solutions irradiées. Cette mesure peut s'effectuer par des méthodes chimiques. Pour cela, on utilise la transformation photochimique de certaines solutions lorsqu'elles sont irradiées par la lumière.

Nous avons utilisé une solution de ferrioxalate de potassium : $K_3 Fe (C_2O_4)_3 \cdot 3 H_2O$

En milieu H_2SO_4 0,1 N il y a dissociation en mono et dioxalato complexes. Ces complexes exposés à la lumière sont transformés avec réduction du fer III en fer II :



La teneur en fer II de la solution peut être mesurée par formation d'un complexe coloré avec l'ortho-phénanthroline. On peut de cette façon mesurer l'énergie lumineuse absorbée par la solution.

Nous avons tracé la courbe d'étalonnage d'absorption du complexe Fe^{2+} /phénanthroline (Fig. 16). A partir de cette courbe, nous obtenons les valeurs de (Fe^{2+}) dans les solutions irradiées.

Nous appellerons rendement photochimique de formation de A le rapport :

$$\frac{\text{moles de A produites}}{\text{énergie absorbée}} = \phi \quad \text{Rendement photochimique de formation A.}$$

De même, le rendement de décomposition sera :

$$\frac{\text{moles décomposées}}{\text{énergie absorbée}} = \phi' \quad \text{Rendement photochimique de décomposition.}$$

Pour une solution 0,006 M de ferrioxalate, le rendement photochimique de formation de $\text{Fe}(\text{II})$ est de 1,25 pour une longueur d'onde d'irradiation de 254 nm.

Nous pouvons donc calculer l'énergie absorbée par les solutions irradiées :

$$\text{énergie absorbée} = \frac{(\text{Fe}^{2+})_{\text{formé}}}{\phi} = \frac{(\text{Fe}^{2+})}{1,25}$$

III.3.2 - Résultats - Etalonnage de la lampe

En utilisant la méthode préconisée par C.A. PARKER⁽¹⁴⁾, nous avons obtenu les résultats du tableau 7 et la courbe d'étalonnage de la Figure 17. Sans filtre, l'énergie lumineuse reçue par une solution placée à 10 cm de la lampe est de $2,5 \cdot 10^{-9}$ einstein . $\text{sec}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$. La précision est de $\pm 2 \%$. La radiation minimale décelable est de $2 \cdot 10^{-10}$ einstein . ml^{-1} .
(30 mn d'irradiation $\equiv 45 \cdot 10^{-7}$ einstein/ml)

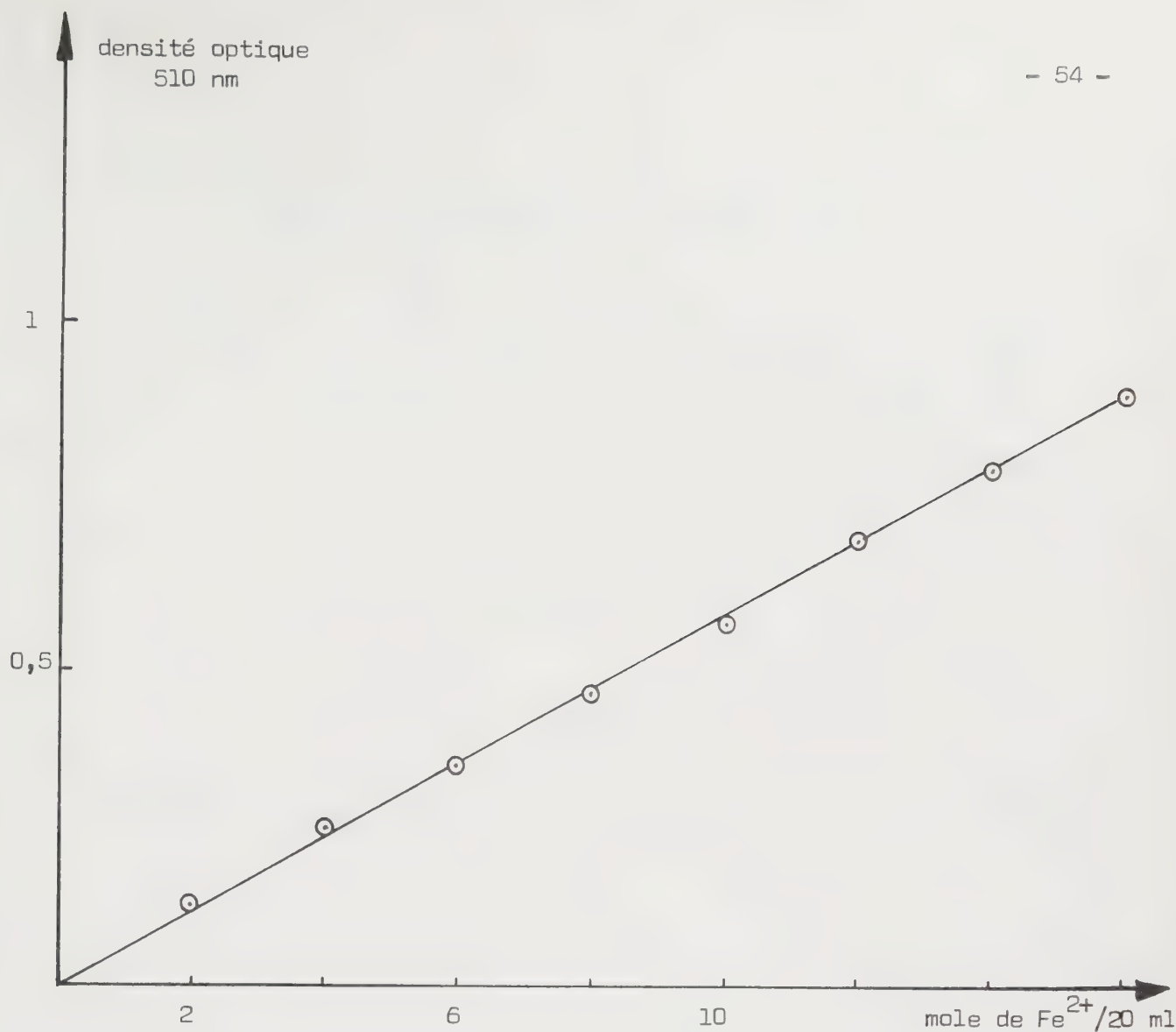


Figure 16 : Actinométrie - Absorption du complexe o-phénanthroline/ Fe^{2+}
en fonction de la concentration en Fe^{2+} .

La lampe équipée de son filtre irradie les solutions avec une énergie de $0,33 \cdot 10^{-9}$ einstein $\cdot$ sec $^{-1}$ $\cdot$ ml $^{-1}$.

Remarque : Le rendement photochimique est fonction de la longueur d'onde excitatrice. Sans filtre, notre lampe émet également une radiation de 435 nm. Mais, pour cette radiation de faible intensité, le rendement photochimique est de 1,11. Nous pouvons donc admettre, avec une approximation acceptable, que le rendement photochimique global est de 1,25.

TABLEAU 7

Actinométrie : Mesure de l'énergie lumineuse reçue lors d'une irradiation

lampe : 254 nm - sans filtre (G8T5)

distance cuve-lampe : 10 cm

temps irradiation (mn)	Densité Optique 510 nm (Fe ²⁺ /Phénanthroline)	(Fe ²⁺) par ml de sol. irradiée	Energie = $\frac{(\text{Fe}^{2+})}{\theta}$ (Einstein/ml)
0	0,02	$0,5 \cdot 10^{-7}$ mole	$0,4 \cdot 10^{-7}$
5	0,08	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$
10	0,16	$13,5 \cdot 10^{-7}$	$10,8 \cdot 10^{-7}$
15	0,32	$27,5 \cdot 10^{-7}$	$22 \cdot 10^{-7}$
20	0,42	$36,5 \cdot 10^{-7}$	$29,2 \cdot 10^{-7}$
25	0,54	$48,0 \cdot 10^{-7}$	$38,5 \cdot 10^{-7}$
30	0,62	$55 \cdot 10^{-7}$	$44 \cdot 10^{-7}$

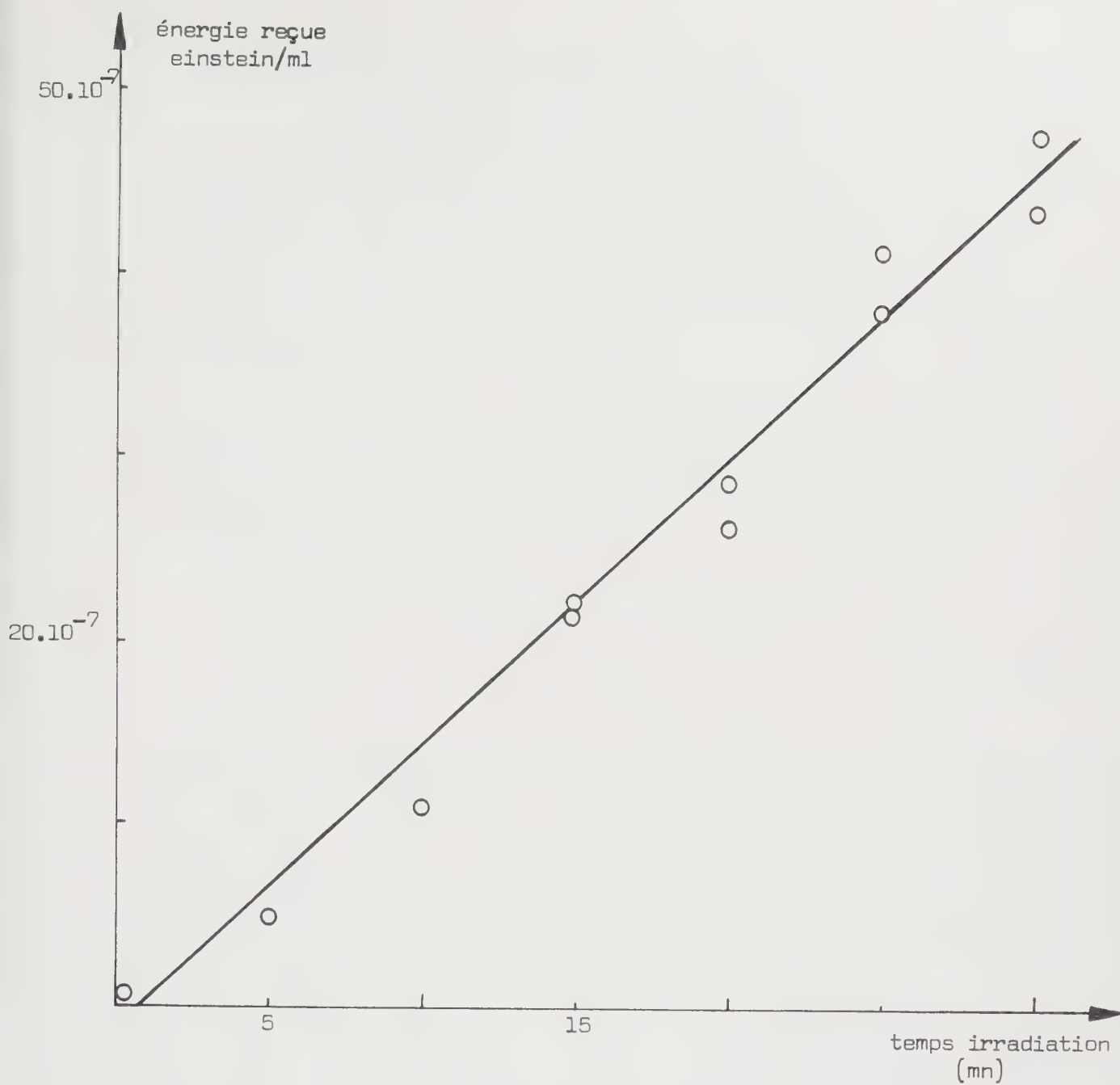


Figure 17 : Actinométrie - Etalonnage de l'éclairement en fonction du temps d'irradiation.

III.4 - Comportement des organomercuriels en présence d'un nucléophile X^-

Comme nous l'ont montré les essais préliminaires (I.2), en présence de nucléophiles et sous irradiation ultraviolette, les organomercuriels libèrent leur mercure. Dans un premier temps nous avons examiné le comportement de ces composés organiques du mercure, en absence totale de lumière, lorsqu'ils sont mis en présence de complexants nucléophiles.

Pour cela nous avons préparé des solutions d'organomercuriels et de chlorure, ou bromure. La densité optique à 230 ou 247 nm nous indique la teneur en mercure libéré de la solution. Les résultats sont consignés dans les tableaux 8 et 9.

TABEAU 8

Composé	(Cl ⁻)	pH du mélange RHgX/Cl ⁻	D _{t₀} ²³⁰	D _{t_{15j}} ²³⁰	Hg ²⁺ libéré	% Hg ²⁺ libéré
Chlormérodrine 5.10 ⁻⁵ M	2 M	6,7	0,06	0,38	1,1.10 ⁻⁵ M	22 %
MEM 5.10 ⁻⁵ M	2 M	6,7	0,10	0,62	1,9.10 ⁻⁵ M	38 %
Mersalyl 2,07.10 ⁻⁵ M	2 M	4,8	0,24	0,59	2,1.10 ⁻⁵ M	100 %
PMA 5.10 ⁻⁵ M	2 M	6,2	0,14	0,14	0	0
PM-OH 5.10 ⁻⁵ M	2 M	6,2	0,11	0,14	0	0
Merfen 5.10 ⁻⁵ M	2 M	6,7	0,17	0,15	0	0
Diméthyl Hg 5.10 ⁻⁵ M	2 M	5,4	0,04	0	0	0
Diéthyl Hg 5.10 ⁻⁵ M	2 M	5,2	0,11	0,06	0	0
Bromure de méthylmercure 5.10 ⁻⁵ M	2 M	5,2	0	0	0	0

D_{t_{15j}}²³⁰ = densité optique des solutions après 15 jours.

TABLEAU 9

Démercuration des organomercurels en absence de lumière en présence d'ions bromure.

Composé	(Br ⁻)	pH du mélange RHgX/Br ⁻	D247 t ₀	D247 t _{15j}	Hg ²⁺ libéré	% Hg ²⁺ libéré
Chlormérodrine 5.10 ⁻⁵ M	2 M	5,5	0,01	1,28	3,7.10 ⁻⁵ M	74 %
MEM 5.10 ⁻⁵ M	2 M	5,4	0,15	1,5	4,35.10 ⁻⁵ M	87 %
Mersalyl 2.10 ⁻⁵ M	2 M	4,5	0,17	0,72	2,1.10 ⁻⁵ M	100 %
PMA 5.10 ⁻⁵ M	2 M	5,7	0,33	0,22	0	0
PM-OH 5.10 ⁻⁵ M	2 M	6,2	0,12	0,10	0	0
Merfen 5.10 ⁻⁵ M	2 M	7,2	0,43	0,17	0	0
Diéthyl Hg 5.10 ⁻⁵ M	2 M	5,6	0,05	0,06	0	0
Diméthyl Hg 5.10 ⁻⁵ M	2 M	5,4	0	0	0	0
Bromure de méthylmercure 5.10 ⁻⁵ M	2 M	5,5	0	0,05	0	0

Interprétation des résultats.

Nous constatons que, en l'absence de lumière :

- 1°) Seuls sont démercures, au contact d'ions chlorure ou bromure, les organomercuriels aliphatiques. Les aromatiques ou symétriques ne sont pas touchés.
- 2°) La cinétique de démercuration des aliphatiques en présence de bromure est plus rapide qu'en présence de chlorure.
- 3°) Si nous comparons les résultats de l'attaque nucléophile des ions chlorure ou bromure sur le chlorure de méthoxyéthylmercure $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{Cl}$ (MEM) et sur la chlormérodrine $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\underset{\text{OCH}_3}{\underset{\text{|}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{Cl}$, nous constatons que la liaison carbone-mercure de la chlormérodrine est plus stable que celle du MEM. Ceci peut s'expliquer par l'effet inductif attractif du groupement méthoxy-. Cet effet s'exerce directement sur la liaison C-Hg du MEM alors que pour la chlormérodrine, le groupement méthoxy- bien que toujours en position β par rapport à la liaison, voit son effet diminué du fait de la ramification. Par suite de cette polarisation moindre de la liaison, celle-ci se trouve stabilisée par rapport à celle du MEM.

Pour le mersalyl qui présente le même type de chaîne carbonée que la chlormérodrine, nous avons en plus de l'attaque nucléophile, une protodémercuration due au proton de l'organomercuriel [MONNIER et GORGIA⁽⁹⁾]. La cinétique résultante est donc plus rapide que celle de la chlormérodrine.

- 4°) C'est probablement la polarisation de la liaison C-Hg due à la présence du groupe méthoxy-, qui permet cette démercuration.

Cette attaque nucléophile des organomercuriels est certainement une réaction de substitution électrophile.

III.5 - Photolyse du chlorure de méthoxyéthylmercure (MEM)

Les expériences précédentes nous montrent que la présence d'un nucléophile n'est pas suffisante pour assurer une réaction rapide de démercuration des organomercuriels.

Afin d'augmenter la cinétique, et pour obtenir une réaction quantitative, nous exposons nos solutions d'organomercuriels et d'halogénures sous irradiation ultraviolette.

Le degré d'avancement de la réaction de photolyse des organomercuriels est suivi par la mesure d'absorption à 230 ou 247 nm des halogénocomplexes (méthode de BROWN et collaborateurs⁽⁸⁾).

Pour une concentration de MEM de 5.10^{-5} M et une concentration 1 M en ions chlorure, nous avons obtenu les résultats de la figure 18. Le pH des solutions est de 5,5.

Nous constatons une démercuration beaucoup plus rapide sous irradiation que dans le cas d'une simple action d'un nucléophile en absence de lumière.

Des résultats identiques sont obtenus pour la démercuration du MEM en présence d'ions bromure (Fig. 19). Nous avons également tracé les courbes de photodémercuration du MEM en présence d'ions bromure pour une irradiation sous la lampe équipée de son filtre, ce qui, en diminuant l'intensité lumineuse reçue par les solutions, nous permet de ralentir la vitesse de réaction. Nous remarquons sur ces courbes (Fig. 20) que la démercuration complète est obtenue en 120 minutes, soit 25.10^{-7} einstein par ml pour une concentration 2 M en bromure. Ce résultat confirme celui de la courbe de la figure 19.

III.5.1 - Influence de la concentration en nucléophile

Pour étudier l'influence de la concentration de chlorure sur la vitesse de photolyse du MEM, nous avons maintenu constants les différents facteurs (MEM , pH, température..) alors que seule la

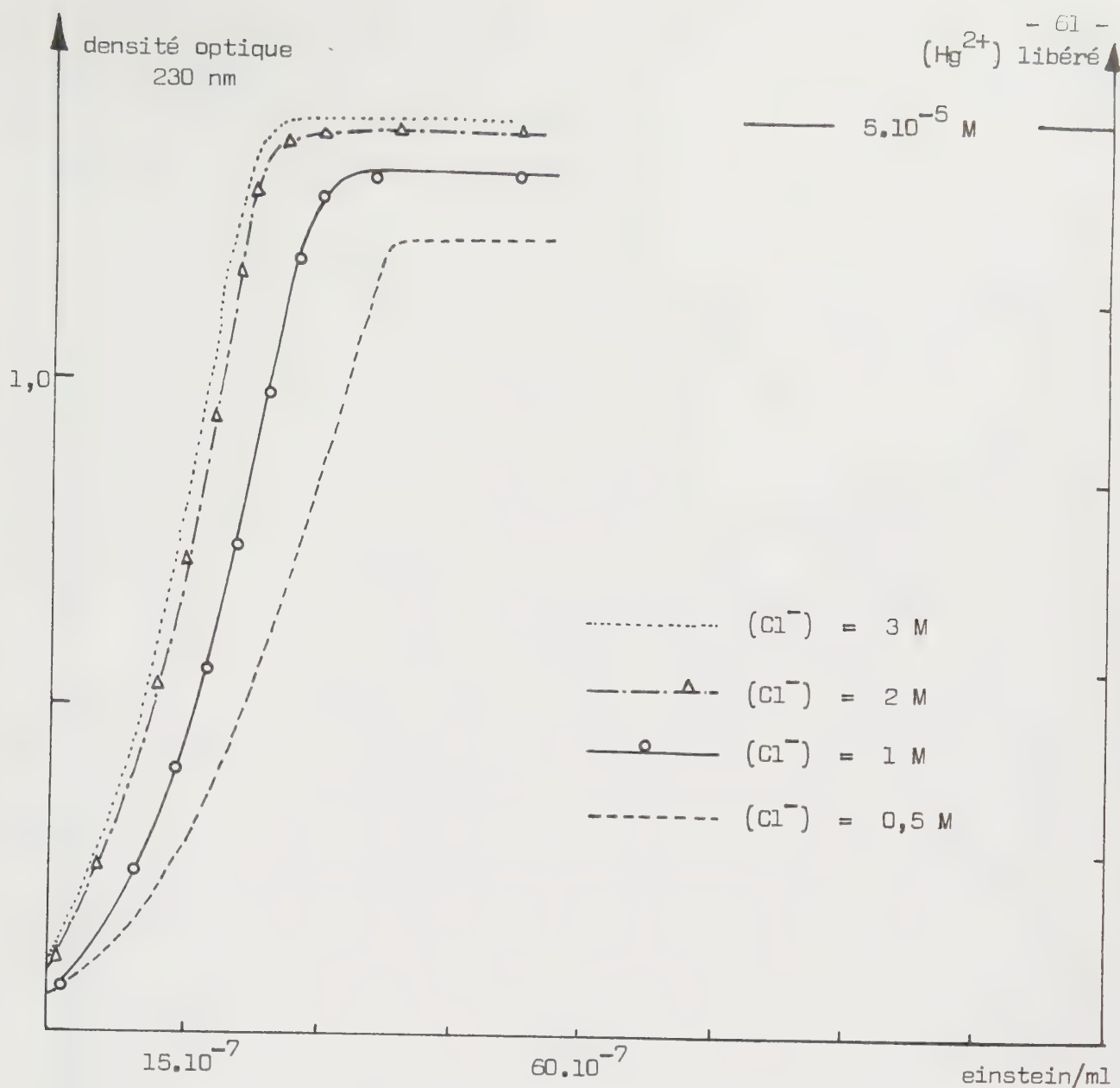


Figure 18 : Photolyse du chlorure de méthoxyéthylmercure en présence d'ions chlorure et sous irradiation ultraviolette.

$$(\text{MEM}) = 5.10^{-5} \text{ M}$$

milieu H₂O - pH 5,5

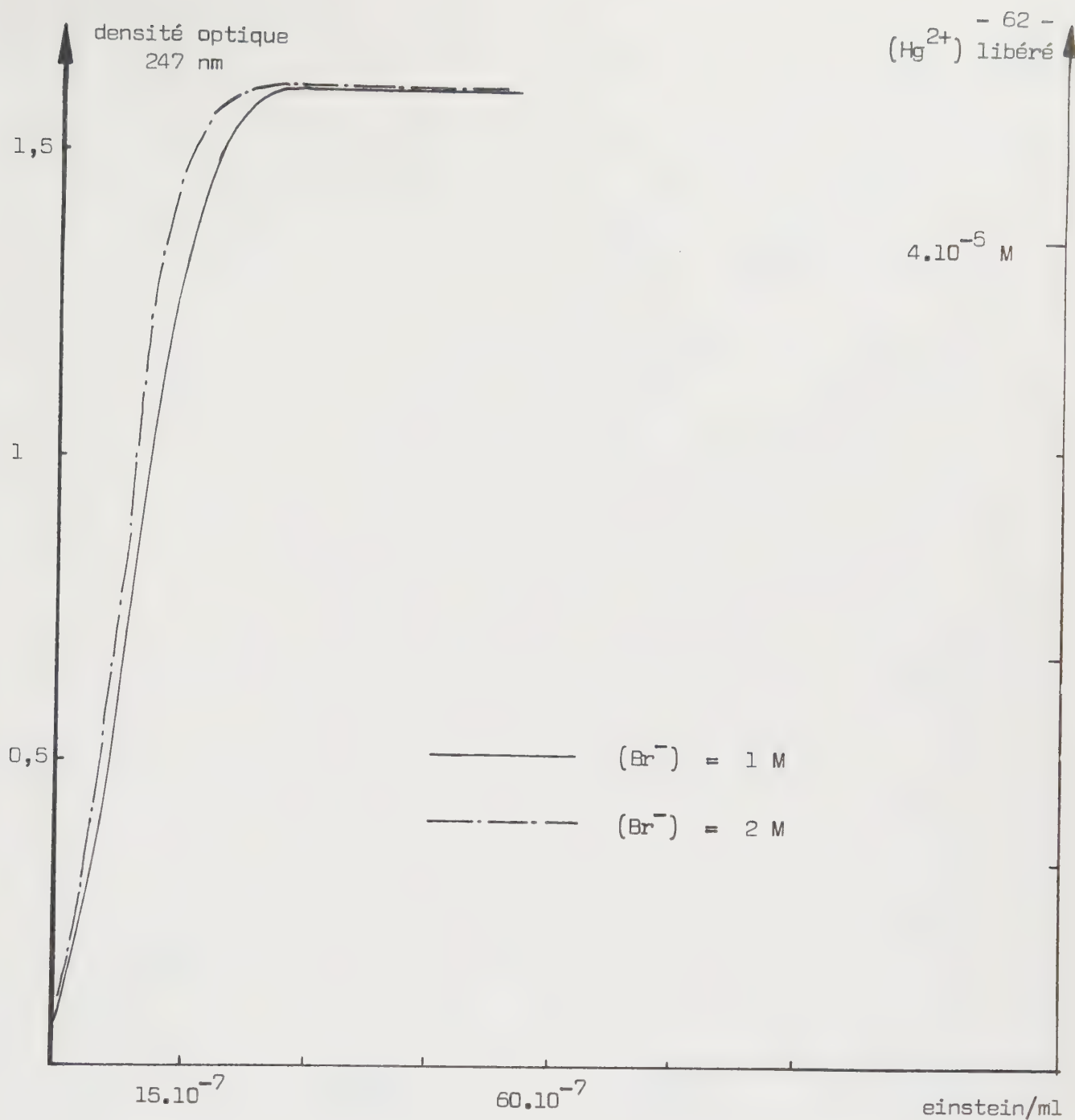


Figure 19 : Photolyse du chlorure de méthoxyéthylmercure en présence d'ions bromure et sous irradiation ultraviolette.

$$(\text{MEM}) = 5.10^{-5} \text{ M}$$

milieu H₂O

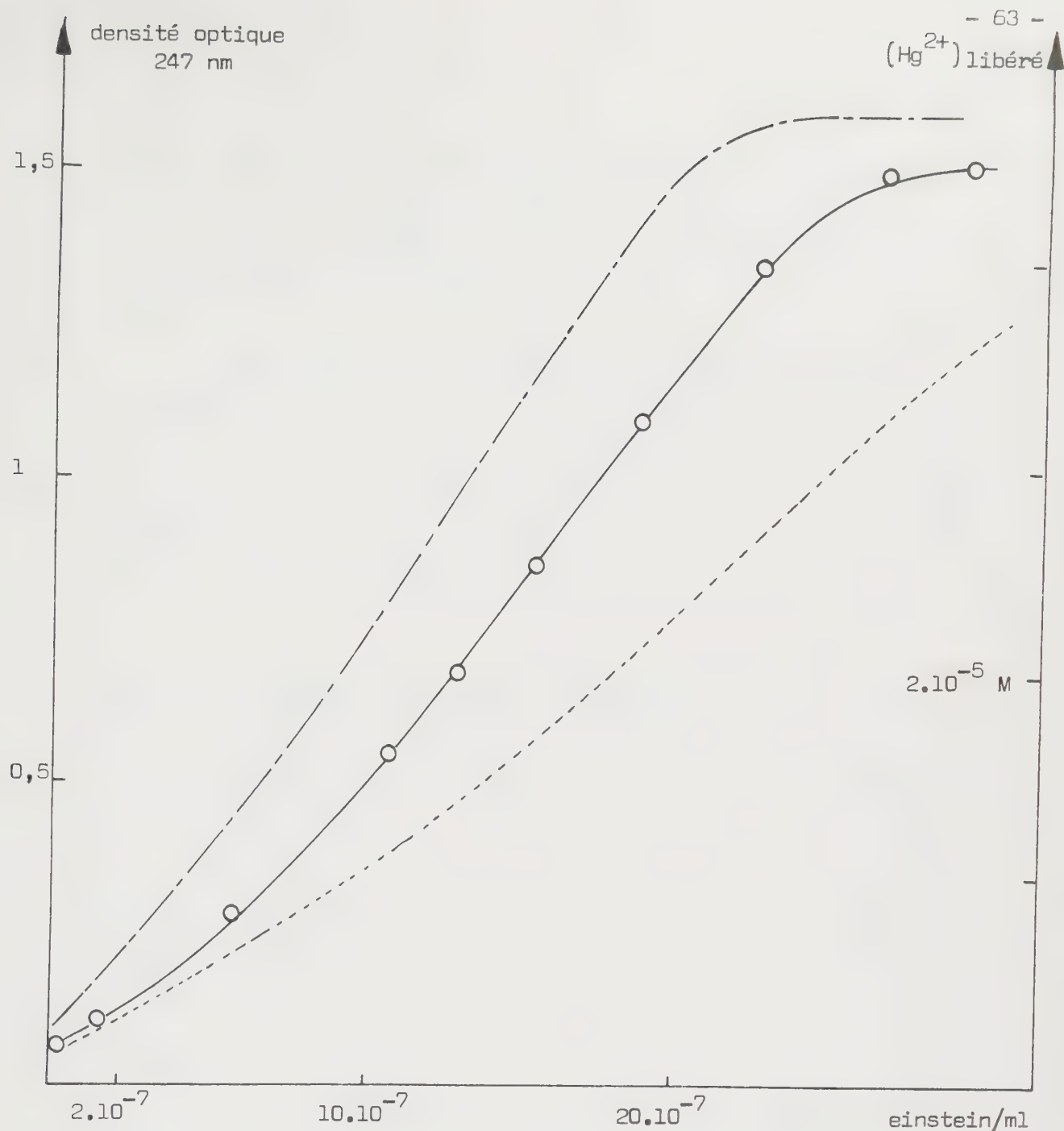


Figure 20 : Photolyse du chlorure de méthoxyéthylmercure en présence d'ions bromure et sous irradiation. (La lampe est équipée de son filtre).

(MEM) = $5 \cdot 10^{-5}$ M

milieu H₂O

— · — · — (Br⁻) = 2 M

— ○ — (Br⁻) = 1 M

----- (Br⁻) = 0,5 M

concentration en chlorure varie. Les résultats de la figure 18 montrent que la cinétique de démercuration est fonction de la concentration en nucléophile. La vitesse de réaction croît avec la concentration en ions complexants.

Sur la figure 18, nous constatons également que, pour certaines concentrations du nucléophile, nous atteignons un palier qui ne correspond pas à une démercuration quantitative. Ceci est dû à une complexation non quantitative de Hg (II). La complexation pour des concentrations trop faibles en halogénure est incomplète (ce qui est en accord avec les résultats de la figure 4).

III.5.2 - Influence de la nature du nucléophile X^-

Nous avons étudié, en parallèle, la photolyse d'une solution 5.10^{-5} M de MEM et 1 M de chlorure ou de bromure.

La figure 21 montre les courbes de concentrations en mercure libéré en fonction de l'énergie reçue. La vitesse de réaction (V) de démercuration est plus rapide dans le cas de Br^- qu'en présence de Cl^- .

$$V_{Br^-} > V_{Cl^-}$$

Nous avons également étudié la photolyse du MEM en présence d'ions iodure. Les résultats obtenus sont approximatifs car il y a oxydation pendant l'irradiation des iodures en iode qui absorbe à 322 nm. Pour palier cet inconvénient, la cuve servant de référence est également irradiée. On observe une démercuration totale pour une énergie reçue de 10.10^{-7} einstein.ml⁻¹. Nous avons donc

$$V_{I^-} > V_{Br^-} > V_{Cl^-}$$

La vitesse de réaction croît avec le caractère nucléophile de l'halogénure.

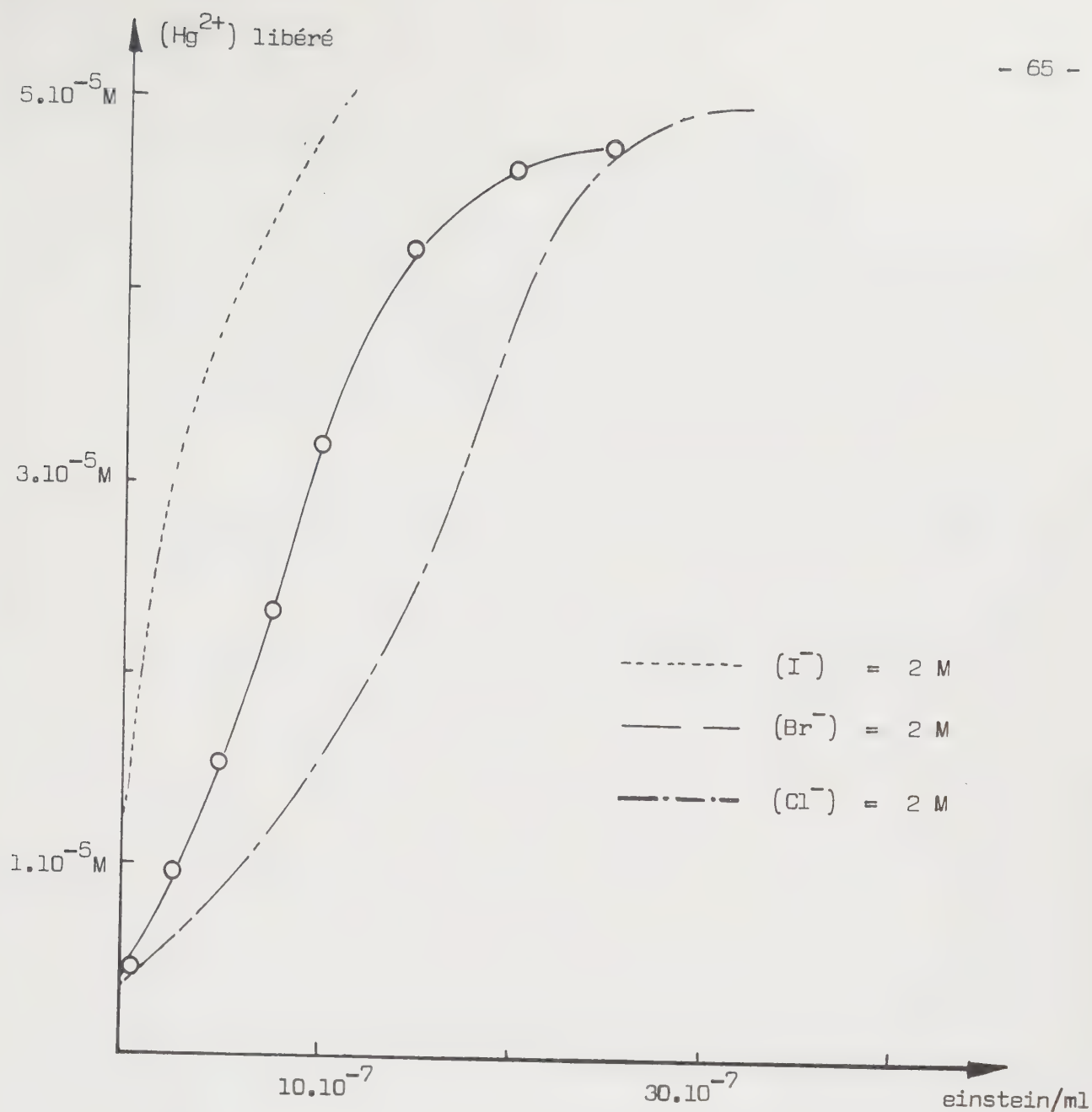


Figure 21 : Influence de la nature du nucléophile X^- lors de la photolyse du MEM sous irradiation ultraviolette.

milieu H_2O - 25°

III.5.3 - Influence de l'intensité du flux lumineux

Nous avons fait varier l'intensité lumineuse en plaçant un filtre entre la lampe et les solutions à irradier. Il faut fournir dans ce cas une énergie identique à celle fournie par la lampe sans filtre pour photolyser une même concentration de MEM. (Soit 26.10^{-7} einstein.ml⁻¹ de solution MEM 5.10^{-5} M/Br⁻ 1 M).

Autrement dit, on peut définir une énergie nécessaire à la démercuration d'une mole d'organomercuriel. C'est le rendement photochimique de décomposition ϕ' .

Pour le MEM, il faut 26.10^{-7} einstein.ml⁻¹ de solution dans nos conditions ; or, nous avons 5.10^{-8} mole/ml, soit :

$$\phi'_{\text{MEM/Br}^-} = 0,019$$

de même,

$$\phi'_{\text{MEM/Cl}^-} = 0,016$$

Nous pouvons de la même façon définir la valeur nécessaire à chaque organomercuriel et dresser une échelle comparative qui sera le reflet de la stabilité photochimique des composés organiques du mercure.

III.6 - PHOTOLYSE DU MERSALYL ET DE LA CHLORMÉRODRINE

III.6.1 - Photolyse en présence de nucléophile

Comme pour le chlorure de méthoxyéthylmercure, nous avons irradié des solutions de mersalyl (MERS) et de chlormérodrine (CME) en présence d'halogénures. (Fig. 22 et 23).

Les solutions de mersalyl ne sont que de 2.10^{-5} M pour des raisons de solubilité dans l'eau. La démercuration totale est atteinte de façon lente pour le mersalyl en présence de chlorure, alors que pour la chlormérodrine les résultats sont très voisins de ceux obtenus pour le méthoxyéthylmercure.

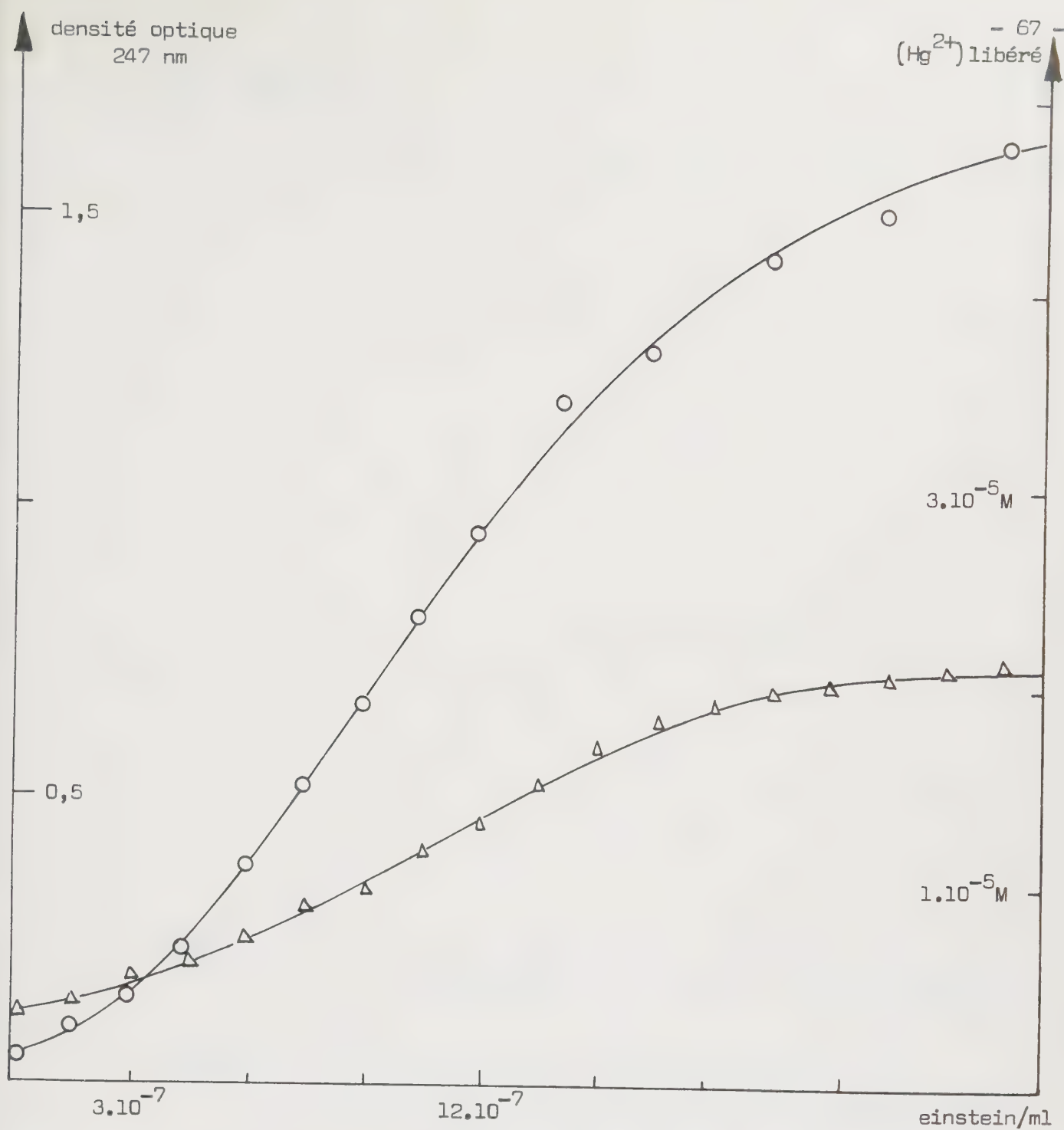


Figure 22 : Photolyse de la chloromercurine et du mersalyl en présence d'ions bromure sous irradiation ultraviolette.

milieu H₂O - 25°

—○— (CME) = $5 \cdot 10^{-5} M$; (Br⁻) = 1 M

—△— (MERS) = $2 \cdot 10^{-5} M$; (Br⁻) = 1 M

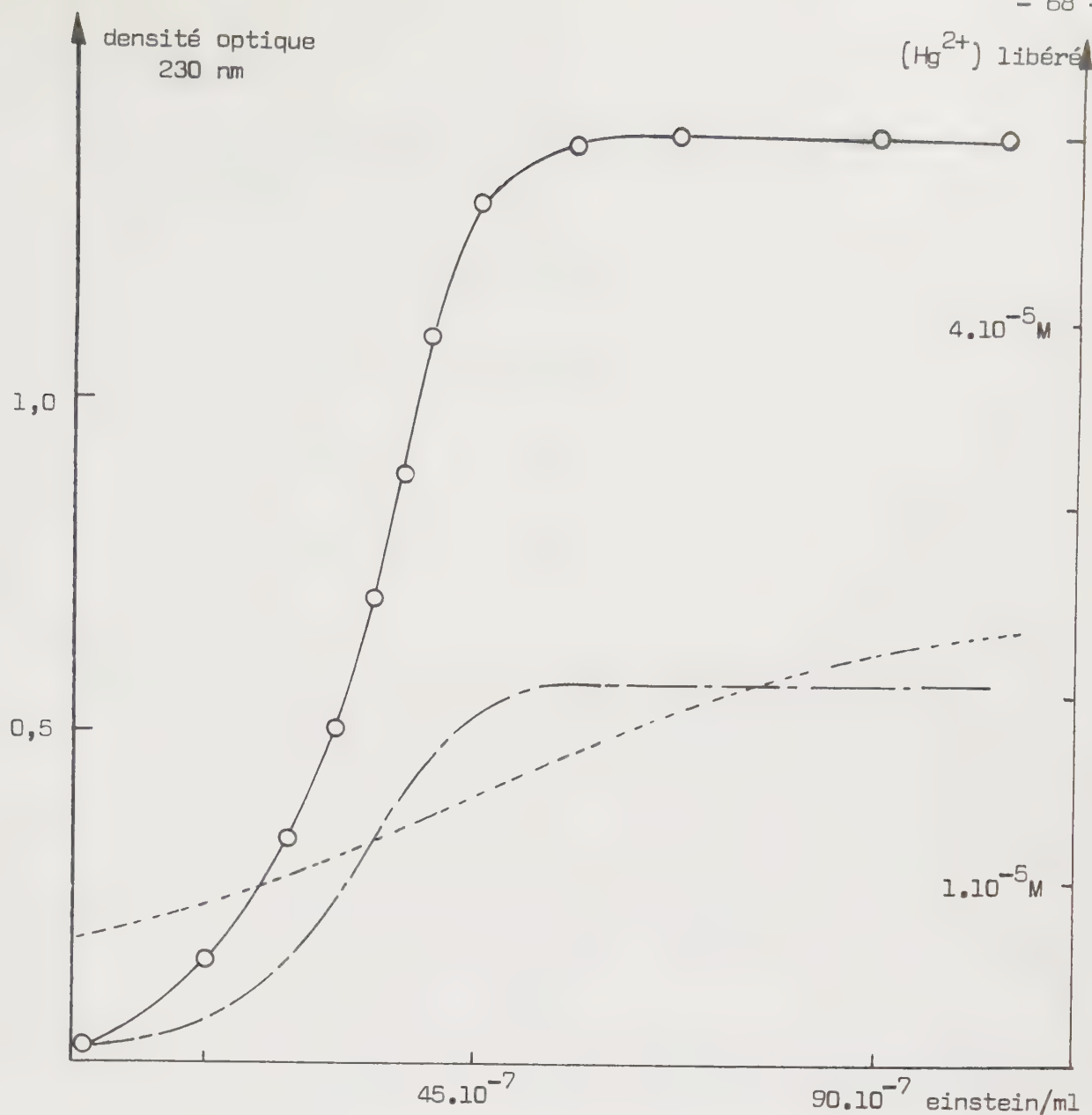


Figure 23 : Photolyse du mersalyl et de la chlormédrodrine en présence d'ions chlorure sous irradiation ultraviolette.

milieu H₂O - 25°

—○— (CME) = 5.10⁻⁵ M ; (Cl⁻) = 1 M

— — — (CME) = 2.10⁻⁵ M ; (Cl⁻) = 1 M

- · - · - (MERS) = 2.10⁻⁵ M ; (Cl⁻) = 1 M

Nous avons calculé les rendements photochimiques de décomposition :

$$\phi'_{\text{MERS}/\text{Br}^-} = 0,0053$$

$$\phi'_{\text{MERS}/\text{Cl}^-} = 0,0015$$

$$\phi'_{\text{CME}/\text{Br}^-} = 0,0185$$

$$\phi'_{\text{CME}/\text{Cl}^-} = 0,0074$$

Remarque : Le rendement photochimique de décomposition pour une longueur d'onde donnée, est fonction de la concentration en nucléophile, de la nature du composé et également de sa concentration. Sur la figure 23 nous avons représenté la photolyse de la chlormérodrine. Pour une concentration initiale de 5.10^{-5} M, nous avons $\phi'_{\text{Cl}^-} = 0,0074$. Par contre, si la concentration initiale devient 2.10^{-5} molaire, ϕ' diminue ($\phi' = 0,0045$).

La vitesse de photolyse est fonction de la concentration en organomercuriel. Elle diminue si la concentration décroît.

Nous ne pouvons donc comparer que des rendements photochimiques obtenus dans des conditions strictement identiques. Nous étudierons dans un prochain paragraphe l'influence de la concentration en organomercuriel sur la vitesse de photolyse.

III.6.2 - Photolyse de la chlormérodrine sans nucléophile

Nous avons vu (paragraphe III.5.1) que la vitesse de photolyse augmentait avec la concentration en nucléophile. Nous avons complété l'étude de cette influence en examinant les possibilités de photolyse de la CME en absence d'un nucléophile susceptible de favoriser la réaction par complexation des produits.

Pour cela, nous avons exposé à l'ultraviolet des solutions 5.10^{-5} M de chlormérodine en milieu aqueux. Chaque cuve contient 3 ml de solution. Après exposition, on ajoute directement dans la cuve 0,36 g de bromure de potassium. Le milieu est alors molaire en Br^- . Le spectre d'absorption de la solution nous permet de déterminer la quantité de bromocomplexes formés, donc du degré d'avancement de la photolyse.

Les résultats montrent (Fig. 24) qu'il y a bien démercuration de la CME, mais la cinétique est beaucoup plus lente en absence de complexant. Dans ces conditions, il faut 3 heures d'irradiation pour avoir 50 % de la CME photolysée, alors que 30 minutes suffisent en présence de bromure pour avoir démercuration totale.

Nous avons obtenu des résultats similaires sur une solution de diéthylmercure.

III.7 - PHOTOLYSE DES ORGANOMERCURIELS AROMATIQUES

III.7.1 - Résultats expérimentaux

Nous avons exposé au rayonnement ultraviolet des solutions d'acétate de phénylmercure (PMA), d'hydroxyde de phénylmercure (PM-OH) et de merfen dans nos conditions habituelles. Nous avons obtenu les courbes de photolyse des figures 25 et 26. Ces courbes présentent une absorption initiale qui est due au noyau aromatique.

Les résultats diffèrent de ceux des organomercuriels aliphatiques. Les courbes de démercuration n'ont plus la forme en "S". La réaction démarre immédiatement sans période d'induction.

Par contre, comme pour les aliphatiques, la cinétique de démercuration est plus rapide lors de l'augmentation de la concentration en halogénure.

Remarque : Les courbes de démercuration en fonction du temps d'irradiation atteignent asymptotiquement la valeur

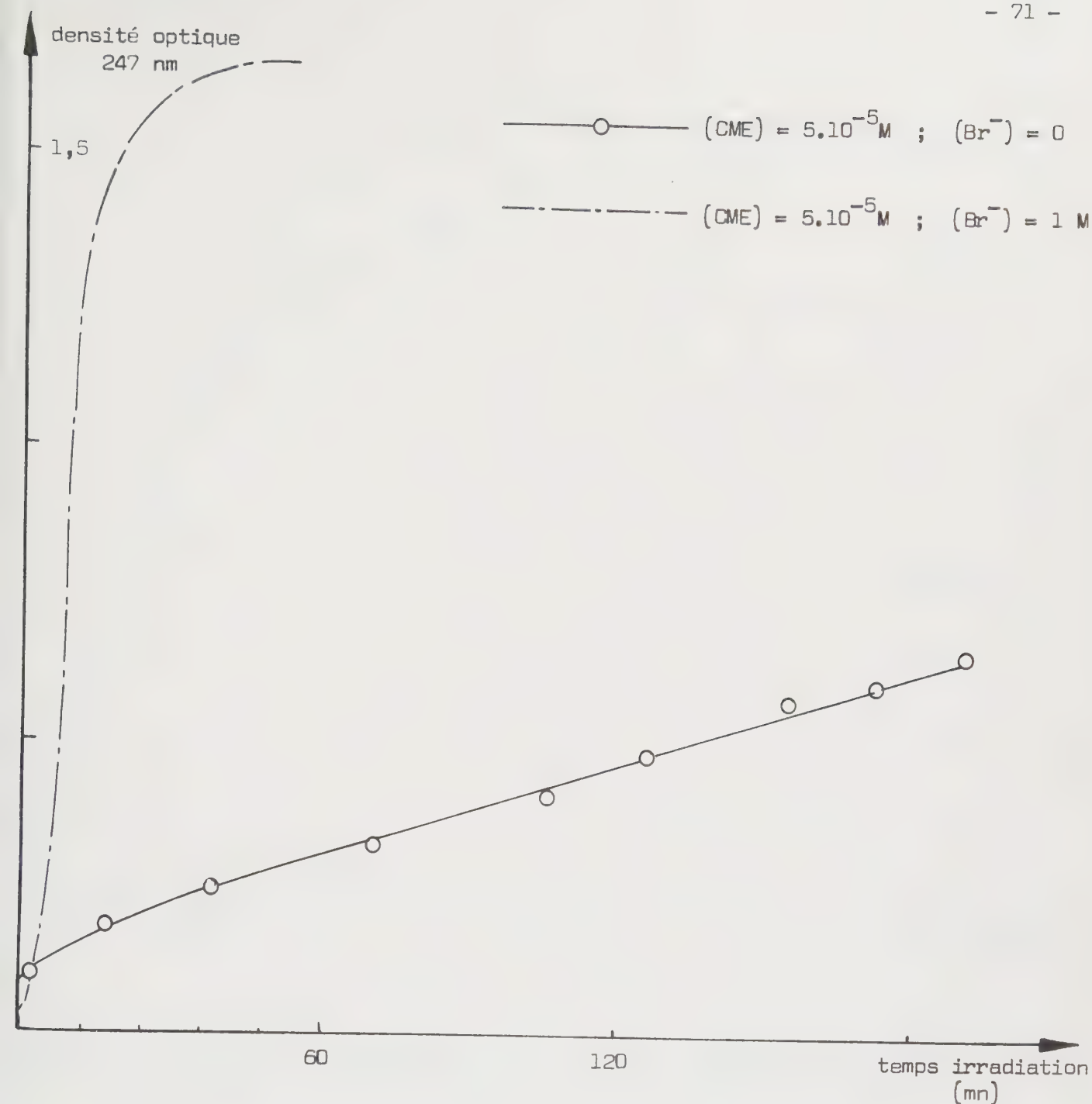


Figure 24 : Photolyse de la chlormérodrine par irradiation ultraviolette en absence de complexant du mercure.

milieu H₂O - 25°

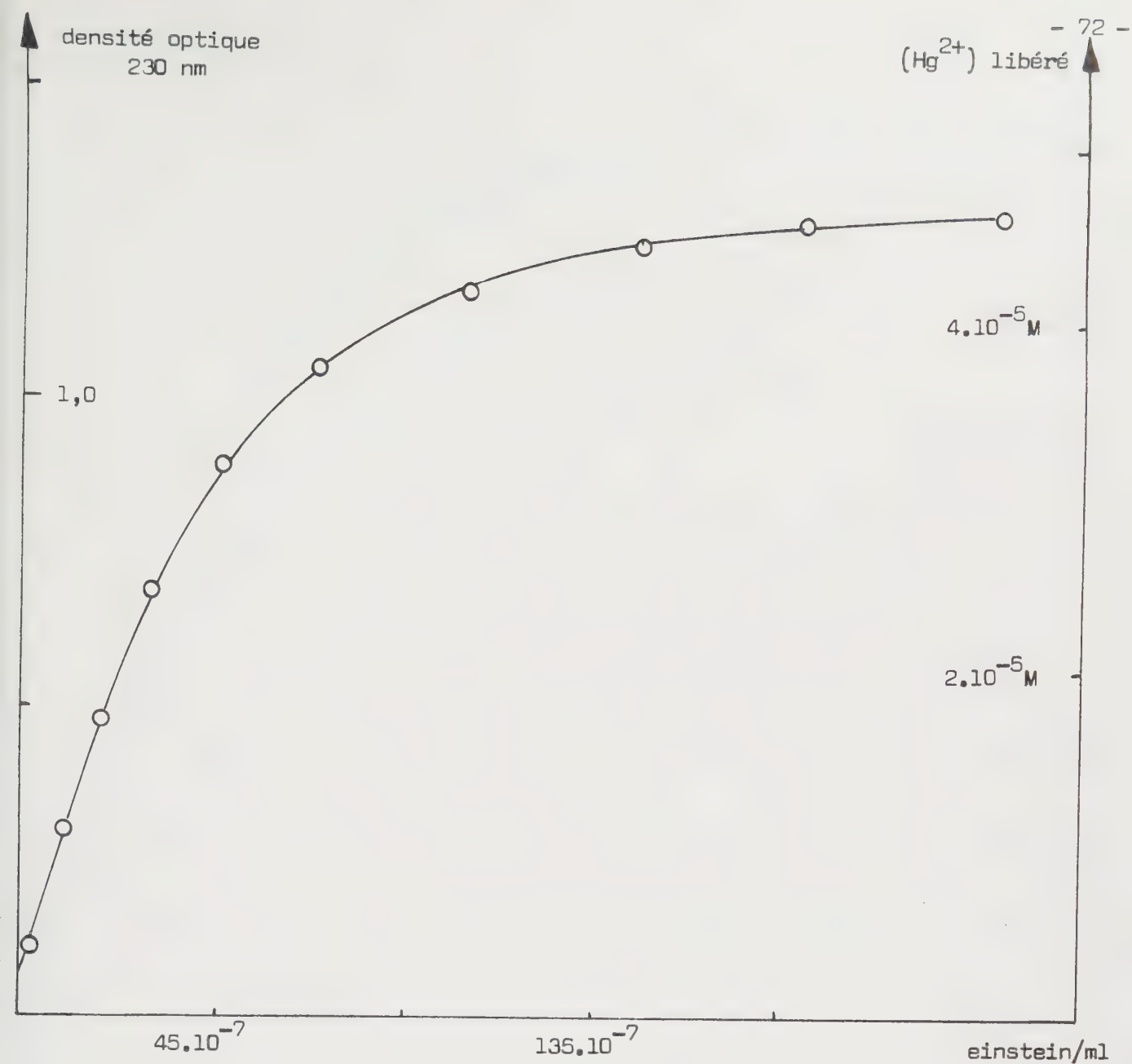


Figure 25 : Photolyse de l'acétate de phénylmercure en présence de chlorure.

$$(\text{PMA}) = 5.10^{-5} \text{ M} ; (\text{Cl}^{-}) = 1 \text{ M}$$

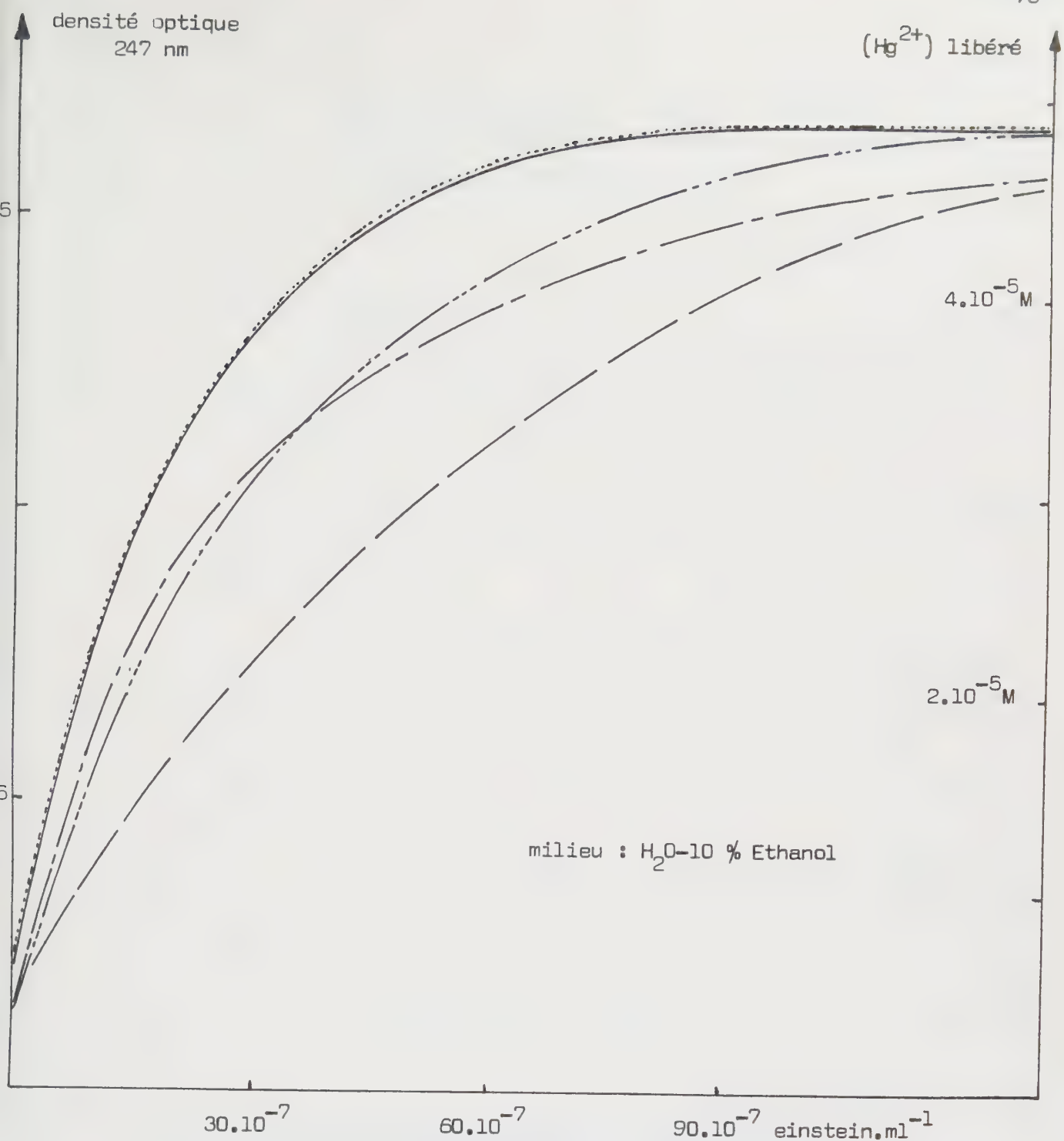
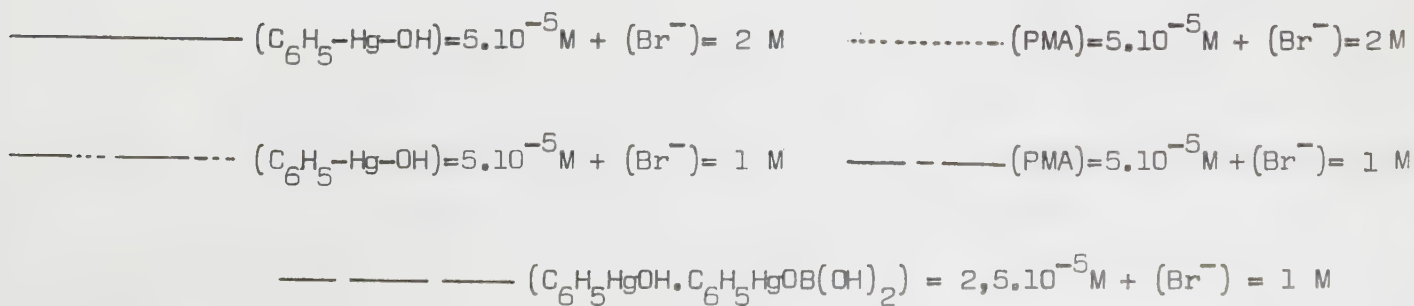


Figure 26 : Photolyse des organomercuriels aromatiques sous irradiation ultraviolette en présence d'ions bromure.



du maximum de densité optique qui correspond à une photolyse complète. Nous étudierons ce phénomène dans le paragraphe III.10 (cinétique).

III.7.2 - Discussion

La réactivité photochimique d'un organomercuriel aromatique diffère de celle d'un aliphatique. Ceci est probablement dû à la nature différente de la liaison carbone-mercure.

D'autre part, une partie de l'énergie lumineuse est absorbée par le cycle et le rendement photochimique de décomposition se trouve ainsi diminué.

Nous n'avons pas noté de différence importante dans la photolyse de l'hydroxyde et de l'acétate de phénylmercure. La nature de l'anion ne semble pas influencer la réaction. Ceci peut s'expliquer du fait qu'en solution aqueuse les organomercuriels aromatiques sont ionisés.

Le rendement photochimique de décomposition du merfen et de l'hydroxyde de phénylmercure est pour une concentration de 1 M de bromure :

$$\phi'_{\text{Merfen}/\text{Br}^-} = 0,003$$

III.8 - PHOTOLYSE DES ORGANOMERCURIELS "SYMETRIQUES"

III.8.1 - Démercuration du diéthylmercure et du diméthylmercure

Comme pour les organomercuriels précédents, les solutions sont exposées dans les mêmes conditions au rayonnement ultraviolet.

La photolyse du diéthylmercure est rapide. Le rendement photochimique de décomposition est :

$$\phi'_{\text{diéthylmercure}/\text{Br}^-} = 0,0190 \text{ mole.einstein}^{-1}$$

Ce rendement est identique à celui du chlorure de méthoxy-éthylmercure.

Il faut noter l'apparition d'un épaulement sur la courbe de démercuration. Nous n'avons pas pu expliciter ce phénomène. (Fig. 27).

Pour le diméthylmercure, le début de la réaction de photolyse est beaucoup plus lent que pour les autres organomercuriels (Fig. 28). Le rendement de décomposition est :

$$\phi'_{\text{diméthylmercure}/\text{Br}^-} = 0,0066 \text{ mole.einstein}^{-1}$$

Remarque : Pour ces deux organomercuriels, nous n'atteignons pas la densité optique maximale de 1,7. Ceci provient du manque de pureté des composés utilisés et d'autre part de l'erreur sur le titre des solutions, erreur due à la difficulté rencontrée pour la mise en solution de ces produits très volatiles.

III.8.2 - Etude comparée du diméthylmercure et du bromure de méthylmercure

Nous avons étudié la photolyse du bromure de méthylmercure afin d'examiner une éventuelle différence de réactivité photochimique due au remplacement d'un radical méthyle par un atome de brome.

Nous remarquons (Fig. 29) que la période d'induction est plus faible pour le bromure de méthylmercure.

Le rendement photochimique de décomposition de bromure de méthylmercure est :

$$\phi'_{\text{CH}_3\text{-Hg-Br}/\text{Br}^-} = 0,0095 \text{ mole.einstein}^{-1}$$

Ce rendement est nettement supérieur à celui du diméthylmercure. L'organomercurel symétrique est plus stable, photochimiquement, que son homologue assymétrique.

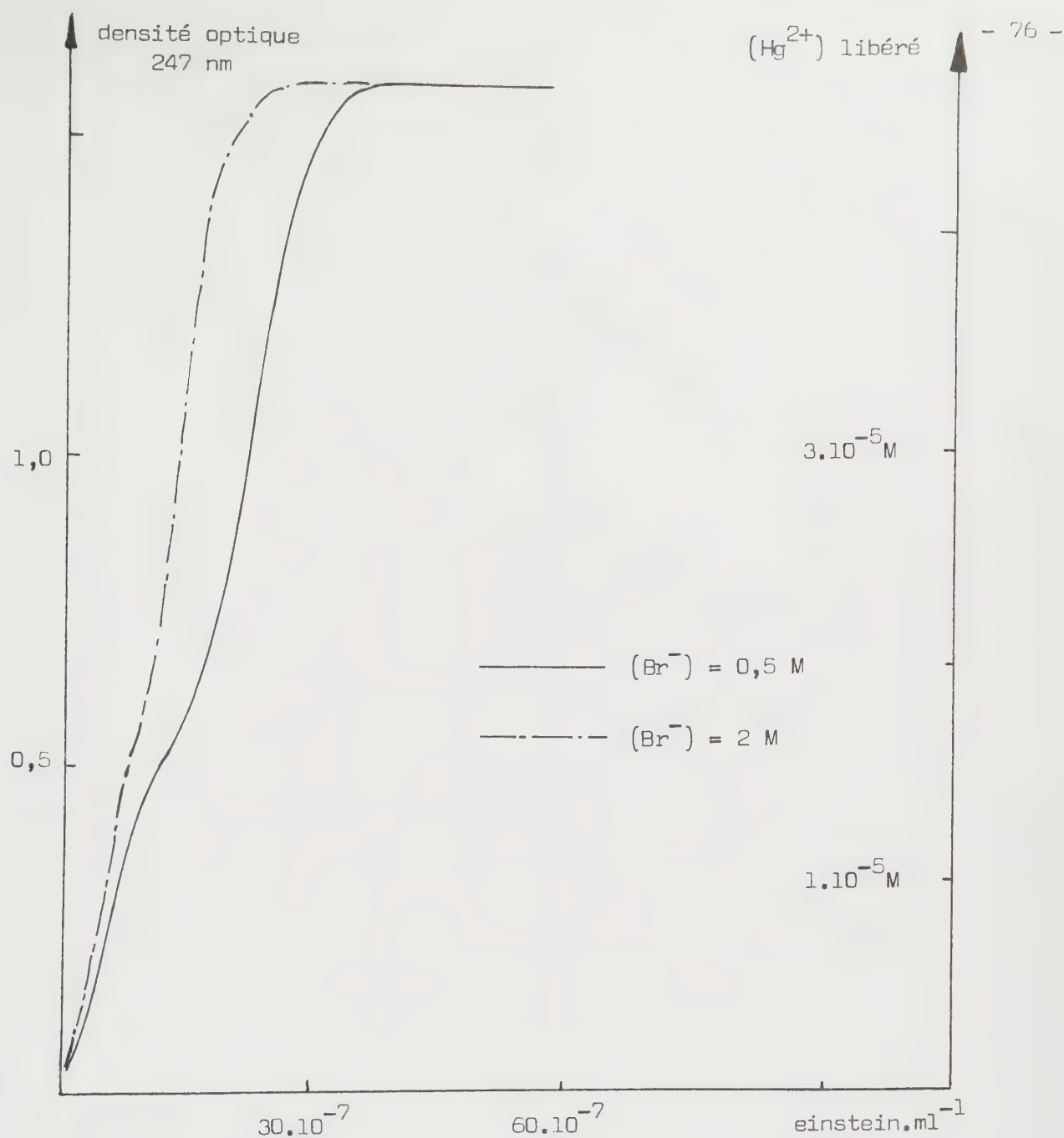


Figure 27 : Photolyse du diéthylmercure par les ions bromure.

$$\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg} \right] = 5.10^{-5} \text{ M}$$

milieu : eau-10 % Ethanol - 25°

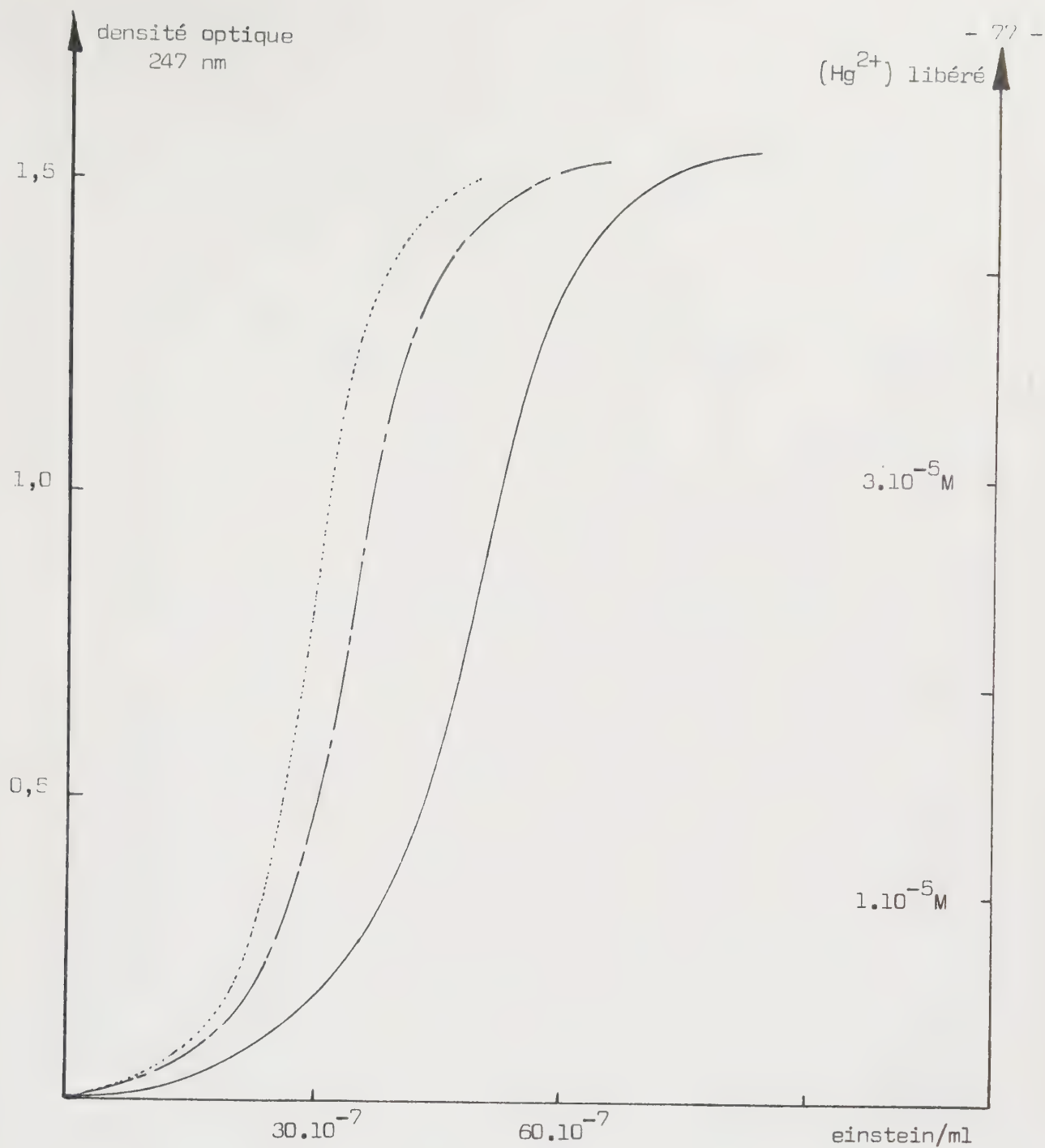


Figure 28 : Photolyse du diméthylmercure en présence d'ions bromure.

$$[(\text{CH}_3)_2\text{Hg}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M ; milieu : H}_2\text{O-10 \% Ethanol ; 25}^\circ$$

— (Br⁻) = 1 M

- · - (Br⁻) = 2 M

····· (Br⁻) = 3 M

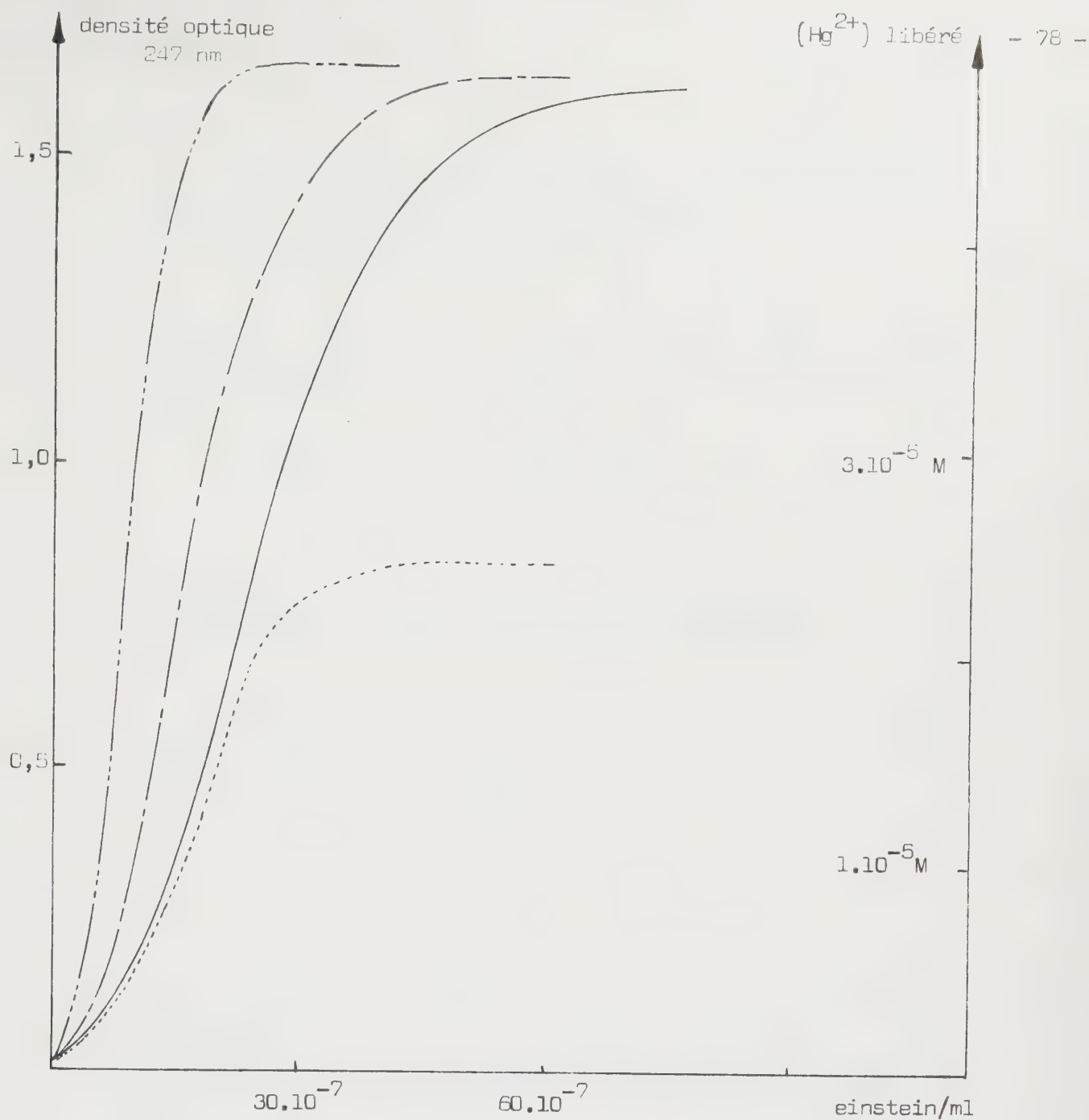


Figure 29 : Photolyse du bromure de méthylmercure en présence d'ions bromure.

milieu : H₂O-10 % Ethanol

(CH₃-Hg-Br) = 5.10⁻⁵ M

----- (Br⁻) = 2 M

-.-.-.-.- (Br⁻) = 1 M

———— (Br⁻) = 0,5 M

----- (CH₃-Hg-Br) = 2,5.10⁻⁵ M
(Br⁻) = 1 M

Si nous admettons, qu'en solution, le bromure de méthylmercure est rapidement ionisé selon l'équation :



la période d'induction dans la démercuration du diméthylmercure doit correspondre au temps d'établissement d'un équilibre du même type :



III.9 - DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE EXCITATRICE

Nous nous sommes intéressés au problème de détermination de la longueur d'onde responsable de la photolyse en vue de la différenciation des divers types d'organomercuriels.

III.9.1 - Essai préliminaire

Dans un essai préliminaire, nous avons exposé des solutions $5 \cdot 10^{-5}$ M d'acétate de phénylmercure, de méthoxyéthylmercure et de diéthylmercure en présence d'ions bromure (concentration 1 M), en milieux aqueux, dans nos conditions habituelles d'irradiation (lampe UV - 254 nm). Mais, entre la source lumineuse et les cuves réactionnelles, nous avons interposé une plaque de verre transparent de 2 mm d'épaisseur. Cette plaque joue le rôle d'un filtre "Cut off" qui absorbe les radiations émises inférieures aux radiations du visible. La longueur d'onde principale de 254 nm est donc absorbée par le verre. Sans filtre, 20 minutes d'exposition suffisent pour la photolyse du diéthylmercure. Nous avons exposé les solutions pendant 8 heures afin qu'elles reçoivent au moins l'équivalent d'énergie totale reçue lors de l'exposition sans filtre. Il n'y a pas de photolyse, dans ces conditions, du diéthylmercure ainsi que de l'acétate de phénylmercure. Par contre, nous obtenons l'équivalent de 30 % de méthoxyéthylmercure photolysé. Mais, pour ce composé, la

photolyse a lieu même en absence de lumière. Les radiations ultraviolettes sont responsables de la démercuration du phényl et du diéthylmercure.

III.9.2 - Etude approfondie

Nous avons essayé de déterminer de façon plus précise la longueur d'onde excitatrice. Pour cela, une lampe au Xénon d'un fluorimètre Perkin-Elmer modèle 204 (lampe XBO 150/4 OSRAM) est utilisée comme source continue de radiations. L'énergie émise par une radiation de la lampe (la largeur de bande est de 10 nm) est mesurée par actinométrie selon la méthode décrite au § III.3.2.

Nous avons ainsi déterminé les quantités de fer (II) formé dans l'actinomètre pour différentes radiations de la lampe, et ce pour une durée d'exposition de 60 minutes. Nous pouvons en déduire l'énergie lumineuse pour chaque radiation (tableau 10).

TABLEAU 10

Détermination du spectre d'énergie de la lampe au Xénon

λ nm	220	225	227	230	232	235	240	245	250	255
$(\text{Fe}^{2+})/\text{ml}$ $\times 10^7$ (mole)	0,9	0,9	1,3	1,25	1,35	1,55	1,9	2,3	2,4	3,4
énergie einstein/ml/3 H $\times 10^7$	2,16	2,16	3,12	3	3,24	3,72	4,56	5,52	5,76	8,16

Le spectre d'énergie en fonction de la longueur d'onde étant déterminé, nous avons irradié des solution d'acétate de phénylmercure et de bromure de méthylmercure ($5 \cdot 10^{-5}$ M) en présence de bromure (2 M) pendant trois heures. La densité optique à 247 nm nous indique

le degré d'avancement de la photolyse. Nous avons tracé les courbes de rendement de photolyse en fonction de la longueur d'onde d'irradiation (Fig. 30).

Remarque : Sur ces courbes, la densité optique à 247 nm est corrigée par un facteur faisant intervenir l'énergie reçue afin d'obtenir des résultats indépendants de cette énergie, la longueur d'onde étant alors la seule variable.

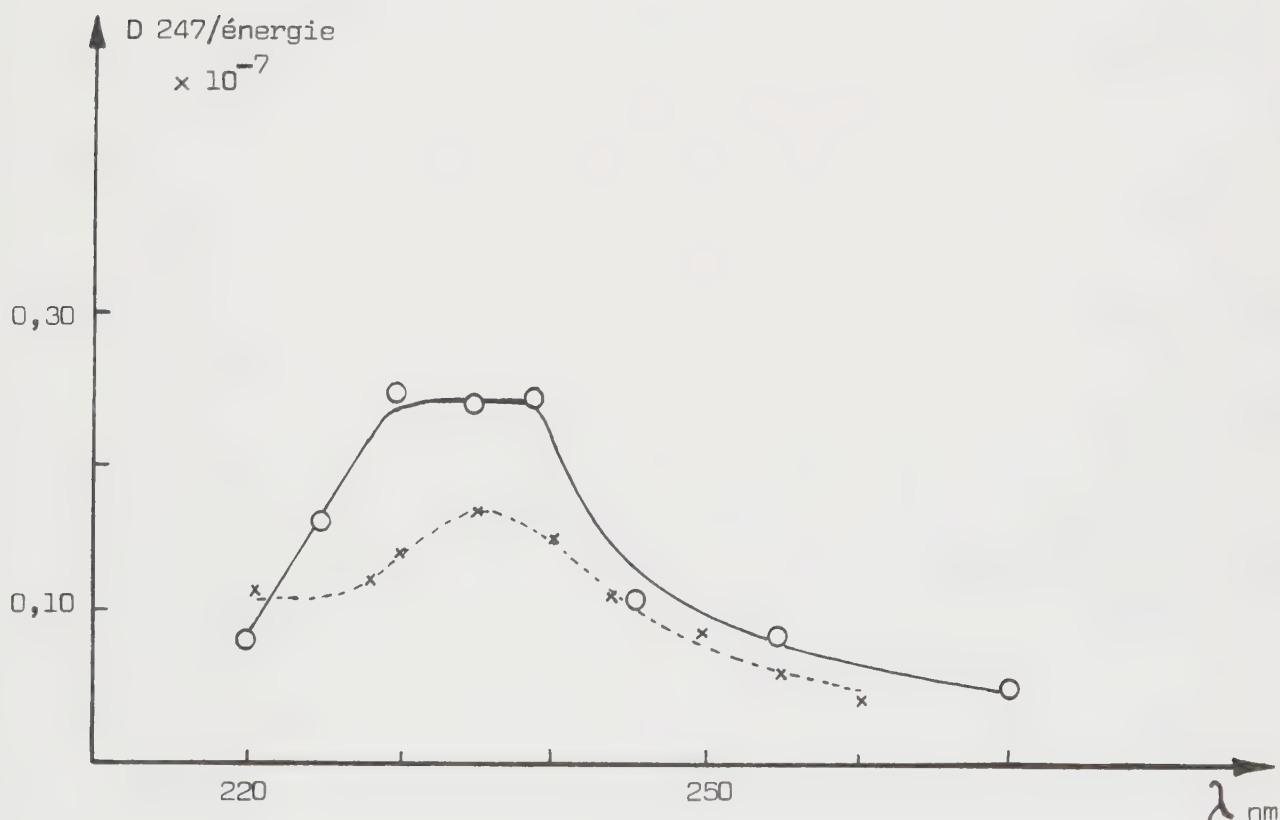


Figure 30 : Détermination de la longueur d'onde excitatrice.

————— (CH₃-Hg-Br) = 5.10⁻⁵ M ; (Br⁻) = 2 M

----- (PMA) = 5.10⁻⁵ M ; (Br⁻) = 2 M

Nous voyons sur ces courbes que le rendement de photolyse varie avec la longueur d'onde.

Pour les deux organomercuriels utilisés, nous obtenons un rendement maximum de photolyse pour une longueur d'onde voisine de 235 nm. Une irradiation effectuée sous cette longueur d'onde, et avec une puissance supérieure, conduirait à une photolyse rapide des organomercuriels.

III.10 - DISCUSSION SUR LE MECANISME ET LA CINETIQUE DE PHOTOLYSE

La photolyse du diméthylmercure a été étudiée par TERENCE et PRILESHAJEVA⁽⁶⁶⁾ en vue de réactions de méthylation, le diméthylmercure fournissant les radicaux :



DERBISHIRE⁽⁶⁷⁾ utilise également cette réaction pour métyler l'hexane en phase gazeuse. De la même façon, le diéthylmercure photolysé fournit des radicaux $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ⁽⁶⁹⁾. Dans des solvants organiques, des radicaux méthyl sont formés par photolyse de l'iodure de méthylmercure⁽⁶⁸⁾. La photodécomposition du diphenylmercure est également effectuée dans différents solvants⁽⁷⁰⁾. De nombreuses autres réactions de photolyse d'organomercuriels ont été étudiées⁽⁷¹⁻⁷³⁾. Tous les mécanismes proposés mettent en jeu des réactions en chaînes.

Plus récemment, la photolyse des ions halogénures a été étudiée et le mécanisme suivant est proposé :



Le radical $\text{X}_2\cdot^-$ et l'électron solvaté ont été mis en évidence par

EDGECOMBE⁽⁷⁴⁾ et GROSSWEINER⁽⁷⁵⁾. Dans nos conditions de travail nous pouvons émettre l'hypothèse d'une double réaction :

- d'une part formation de radicaux à partir de l'halogénure, radicaux réagissant ensuite sur l'organomercure,
- d'autre part formation de radicaux directement à partir de l'organomercure.

Nous pouvons avoir également photolyse de l'eau⁽⁷⁶⁾ :

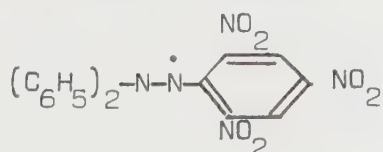


puis action des radicaux formés sur l'halogénure :



Mais nous pouvons également envisager un mécanisme autre que radicalaire, avec passage par un état excité d'une des particules en solution, ou formation d'un intermédiaire instable. Dans ce cas l'énergie photochimique d'activation est équivalente à une énergie thermique conduisant à une rupture hétérolytique de la liaison carbone-mercure.

Afin de déterminer le type de réaction intervenant dans la démercuration des organomercures, nous avons essayé de mettre des radicaux en évidence par une méthode classique. Nous avons ajouté dans nos solutions, juste avant irradiation, un radical, le diphényl-1-1 picryl-2 hydrazyle :



Ce radical, très stable en raison de la délocalisation des électrons non appariés, forme des produits isolables avec de nombreux radicaux. Lors de la démercuration des organomercures, dans le cas d'une réaction radicalaire, les radicaux formés vont réagir sur ce radical diphényl-picryl-hydrazyle (DPH) inhibant ainsi la réaction de photolyse de l'organomercure. Par conséquent, dans nos solutions, la libération

du mercure à partir de la molécule d'organomercuriel n'aura pas lieu si la réaction est radicalaire, ou du moins la vitesse de réaction sera réduite, les radicaux formés susceptibles de réagir sur l'organomercuriel étant captés par le DPH.

Nous avons irradié des solutions 5.10^{-5} M d'acétate et d'hydroxyde de phénylmercure, de bromure de méthylmercure et de chloromérodrine en présence d'ions bromure (1 M) et de DPH (2.10^{-5} M).

Dans tous les cas la cinétique de photolyse est fortement ralentie. La réaction est donc inhibée par les radicaux DPH. La démercuration est probablement une réaction radicalaire. Nous observons également un ralentissement plus important de la cinétique lorsque la concentration en DPH augmente. Il y a alors probablement compétition entre deux types de réaction :

- combinaison des radicaux formés pendant l'irradiation avec les radicaux DPH d'une part,

- et la réaction normale, c'est-à-dire réaction des radicaux formés sur les organomercuriels d'autre part.

L'augmentation de la concentration en DPH favorise statistiquement la réaction d'association avec les radicaux formés empêchant ceux-ci de réagir sur l'organomercuriel.

A partir des résultats de spectrophotométrie, nous avons tenté une approche de l'étude cinétique de la photolyse. Pour les alkyl- et alkoxymercure, les courbes obtenues ne répondent pas à l'équation d'une loi de vitesse d'ordre simple. Par contre, pour les arylmercure, nous avons pu déterminer un ordre de réaction simple. A partir des résultats obtenus (Figure 26) nous avons calculé la concentration du bromocomplexe formé.

Les courbes concentration du bromocomplexe en fonction du temps répondent à la loi de vitesse de deux réactions opposées d'ordre 1.

Toutefois, la concentration en halogénure étant en grand excès par rapport à l'organomercure, il est possible que nous ayons une dégénérescence de l'ordre de la réaction.

L'équation de vitesse de deux réactions opposées d'ordre 1 répondant à la formule :

$$(\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1})t = \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

nous avons tracé

$$(\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1})t = \ln \frac{D_{\max}}{D_{\max} - D}$$

pour l'acétate et l'hydroxyde de phénylmercure (tableaux 11-12-13 et Figure 31). Pour une concentration d'halogénure donnée, nous obtenons la même droite pour l'acétate et l'hydroxyde de phénylmercure. La densité optique maximum est très voisine de celle correspondant à la démercuration totale. La pente des droites obtenues correspond à la somme des constantes. Nous obtenons ainsi dans nos conditions de travail, et pour une concentration 2 molaire en bromure :

$$\overrightarrow{k_1} + \overleftarrow{k_1} = 0,068 \text{ mn}^{-1}.$$

Les résultats obtenus avec le diphenyl-picryl-hydrazyle et l'étude cinétique ne nous permettent pas de proposer de façon probante un mécanisme réactionnel, ce mécanisme étant une suite de réactions complexes.

TABLEAU 11

Photolyse de l'hydroxyde de phénylmercure en présence d'ions bromure (1 M)

$H_2O - 10 \% \text{ Ethanol} \quad ; \quad D_{\max} = 1,70$

Temps (mn)	$D_{247 \text{ nm}}$	$D_{\max} - D$	$\frac{D_{\max}}{D_{\max} - D}$	$\text{Log } \frac{D_{\max}}{D_{\max} - D}$
0	0,17	1,53	1,11	0,105
2	0,21	1,49	1,14	0,131
4	0,44	1,26	1,34	0,299
5	0,50	1,20	1,41	0,348
7	0,59	1,11	1,53	0,426
9	0,69	1,01	1,68	0,520
10	0,72	0,98	1,73	0,550
12	0,81	0,89	1,91	0,647
14	0,88	0,82	2,07	0,729
16	0,92	0,78	2,17	0,779
18	0,99	0,71	2,39	0,873
20	1,06	0,64	2,65	0,976
22	1,08	0,62	2,74	1,008
24	1,14	0,56	3,03	1,110
25	1,19	0,51	3,33	1,203
30	1,28	0,42	4,04	1,398
34	1,31	0,39	4,35	1,472
37	1,38	0,32	5,31	1,670
40	1,40	0,30	5,66	1,734
42	1,45	0,25	6,80	1,916
50	1,52	0,18	9,44	2,245

TABLEAU 12

Photolyse de l'hydroxyde de phénylmercure en présence d'ions bromure (2 M)

H₂O - 10 % Ethanol ; D_{max} = 1,66

Temps (mn)	D _{247 nm}	D _{max} - D	$\frac{D_{max}}{D_{max} - D}$	Log $\frac{D_{max}}{D_{max} - D}$
0	0,25	1,41	1,17	0,163
2	0,42	1,24	1,33	0,291
4	0,63	1,03	1,61	0,477
6	0,73	0,93	1,78	0,579
8	0,89	0,77	2,15	0,768
10	1,02	0,64	2,59	0,953
12	1,04	0,62	2,67	0,984
14	1,14	0,52	3,19	1,160
15	1,20	0,46	3,60	1,283
17	1,21	0,45	3,68	1,305
19	1,28	0,38	4,36	1,470
20	1,30	0,36	4,61	1,520
22	1,37	0,29	5,72	1,741
24	1,37	0,29	5,72	1,741
25	1,42	0,24	6,91	1,930
27	1,45	0,21	7,90	2,061
29	1,45	0,21	7,90	2,061
30	1,49	0,17	9,76	2,270
33	1,52	0,14	11,85	2,470
35	1,52	0,14	11,85	2,470
37	1,57	0,09	18,40	2,910
40	1,57	0,09	18,40	2,910

Résultats identiques pour l'acétate de phénylmercure dans les mêmes conditions.

TABLEAU 13

Photolyse de l'acétate de phénylmercure en présence d'ions bromure (1 M)

$\text{H}_2\text{O} - 10 \% \text{ Ethanol} \quad ; \quad D_{\text{max}} = 1,66$

Temps (mn)	$D_{247 \text{ nm}}$	$D_{\text{max}} - D$	$\frac{D_{\text{max}}}{D_{\text{max}} - D}$	$\text{Log } \frac{D_{\text{max}}}{D_{\text{max}} - D}$
0	0,18	1,48	1,12	0,114
2	0,32	1,34	1,23	0,214
4	0,46	1,20	1,38	0,324
5	0,53	1,13	1,47	0,384
7	0,62	1,04	1,59	0,467
9	0,74	0,92	1,80	0,590
10	0,79	0,87	1,90	0,646
12	0,83	0,83	2,00	0,693
14	0,93	0,73	2,27	0,821
15	0,96	0,70	2,37	0,863
17	1,03	0,63	2,63	0,968
19	1,04	0,62	2,67	0,984
20	1,07	0,59	2,81	1,030
22	1,10	0,56	2,96	1,086
25	1,16	0,50	3,32	1,199
27	1,18	0,48	3,45	1,240
30	1,26	0,40	4,15	1,423
33	1,27	0,39	4,25	1,448
35	1,28	0,38	4,36	1,474
40	1,36	0,30	5,53	1,710

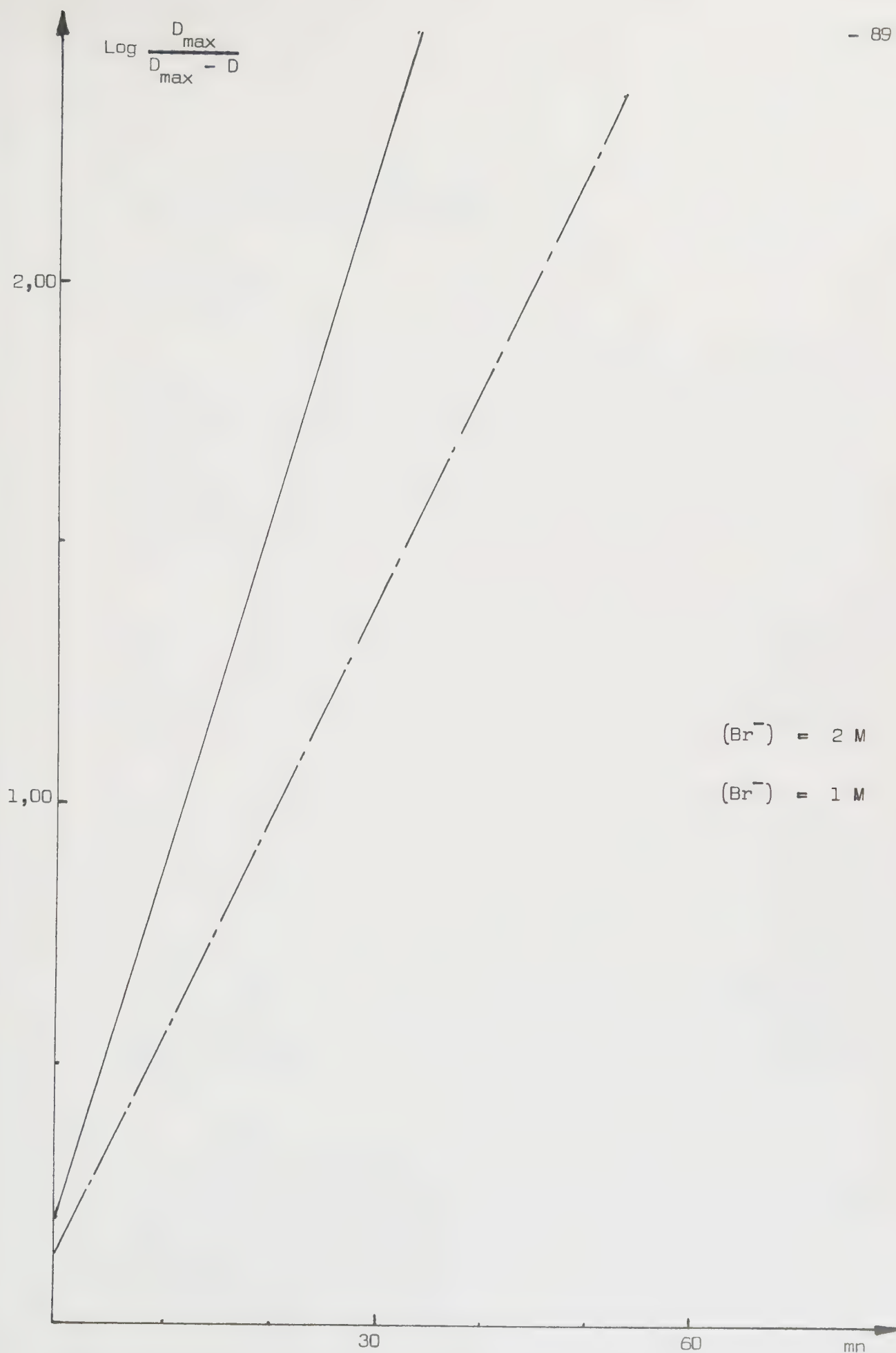


Figure 31 : Etude cinétique : détermination de la loi de vitesse pour l'acétate et l'hydroxyde de phénylmercure.

IV - APPLICATION DE LA PHOTOLYSE

IV.1 - METHODE

Cette photolyse des organomercuriels nous apparaît intéressante car elle peut permettre le dosage séparé du mercure minéral (sous forme d'halogénocomplexes) et du mercure organique ; on peut envisager également, du fait de leurs différences réactionnelles, de doser simultanément les familles d'organomercuriels en jouant sur la longueur d'onde excitatrice.

Lors de la photolyse en présence de bromure, le mercure total se retrouve sous forme de bromocomplexes HgBr_3^- et HgBr_4^{2-} . Il est alors possible de l'extraire sous cette forme, dans un solvant organique, ce qui entre autres avantages permet une concentration.

TSUBOUCHI M.⁽⁷⁷⁾ extrait les bromocomplexes dans du dichloréthane en présence d'une leuco-base, la 4,4'-bis (diméthyl-amino) diphénylamine sous sa forme oxydée. YAMAMOTO et ses coll.⁽⁷⁸⁾ extraient, de façon similaire, le mercure (II) à l'aide du cation chélate 2,2-bipyridyl-zinc. Dans cette méthode, le zinc présent dans l'extrait organique, en quantité équivalente au mercure, est dosé par absorption atomique, ce qui permet d'augmenter la sensibilité du dosage du mercure d'un facteur 100 correspondant à la plus grande sensibilité du zinc en spectrophotométrie d'absorption atomique.

Selon les auteurs, les bromocomplexes sont extraits sélectivement et quantitativement pour un pH compris entre 3,5 et 5,5. Afin d'étudier le rendement d'extraction, nous avons utilisé la technique des traceurs radioactifs (voir § II.2.4).

IV.2 - PARTIE EXPERIMENTALE

IV.2.1 - Réactifs

- 1,2-dichloréthane redistillé
- solution de mercure marqué : $(\text{Hg}^{2+})^* = 5.10^{-5} \text{ M}$
- une solution 5.10^{-3} M en chélatant est obtenue par dissolution de 1,438 g de zinc et 3,124 g de bipyridyl dans un litre d'eau.
- la solution tampon phosphate (pH4) est préparée à partir d'une solution 0,5 M de dihydrogéné-phosphate de sodium additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique.
- solution d'ions bromure : $(\text{Br}^-) = 0,5 \text{ M}$.

IV.2.2 - Conditions opératoires

Une solution aqueuse contenant :

- 1 ml de solution de $\text{Hg}^*(\text{II})$
- 1 ml de solution de bromure
- 1 ml de solution de chélatant bipyridyl-zinc
- 1 ml de solution tampon

est extraite par 2,5 ml de 2,2-dichloréthane. L'activité de la phase aqueuse est mesurée avant et après une agitation de 4 mn sur le compteur "Auto-gamma". Une série de 5 mesures donne le pourcentage moyen $\bar{x}$ de mercure restant en solution dans la phase aqueuse :

$$\bar{x} = 9,6 \%$$

Le mercure est donc extrait avec un rendement moyen de 90,4 % dans le dichloréthane après une extraction. En variant le volume de ce solvant, nous avons obtenu des résultats identiques.

IV.2.3 - Essais d'extraction dans un milieu complexe

Nous avons effectué quelques essais sur un milieu complexe, l'eau d'une rivière, l'Arve, afin de vérifier le rendement d'extraction dans des conditions moins favorables. Le mercure Hg^*_{203} est alors dilué directement dans cette eau.

Conditions d'extraction :

- 5 ml d'eau
- 2 ml de solution de chélatant
- 1 ml de solution tampon
- 2 ml de solution de bromure : $(\text{Br}^-) = 1 \text{ M}$

Après une extraction par 3 ml de dichloréthane, nous obtenons les résultats du tableau suivant (activités en impulsions par minute, mesurées après déduction du bruit de fond).

(Hg^*) dans l'eau de l'Arve	Activité totale de la phase aqueuse	Activité après extraction de la phase aqueuse	(Hg^*) extrait (%)
$2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	3 111 440	554 360	82,2
$2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	385 640	64 506	83,3
$2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	40 850	4 366	89,4
$2 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	4 240	113	97,4
$2 \cdot 10^{-9} \text{ M}$	480	20	95,8

IV.2.4 - Extraction par différents solvants

Le 2,2-dichloréthane est remplacé par d'autres solvants dans les conditions d'extraction énoncées ci-dessus. Après une extraction, nous obtenons les résultats du tableau 14.

TABLEAU 14

Solvant	Activité (cpm) initiale de la phase aqueuse.	Après extraction		Hg ²⁺ extrait (%)
		Activité du solvant	Activité de l'eau	
Tétrachlorure de carbone	345 615	-	329 210	4,8
Chloroforme	345 615	-	309 450	10,5
Ether acétique	345 615	75 432		21,8
Benzène	345 615	12 153		3,5
Hexane	345 615	255		≈ 0

Il ressort de ces résultats que le dichloréthane est le meilleur solvant pour cette extraction, le rendement des autres solvants étudiés étant très faible.

IV.2.5 - Conclusion

En utilisant une telle méthode d'analyse, nous pouvons doser le mercure minéral en le complexant par les ions bromure, et en extrayant par le bipyridyl-zinc. Une seconde analyse après photolyse des organomercuriels nous donnera la quantité totale de mercure présent dans la solution, et par la différence la concentration en mercure organique.

Nous nous sommes limités à l'étude des quelques points énoncés ci-dessus, sans terminer par le dosage du zinc, ce dosage pouvant faire, avec notre application de la photolyse, l'objet d'une étude ultérieure.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) CHARMAN, HAIGLES & LUGOLD, J. Chem. Soc. (1959), 2523
- (2) SIDGWICK, Chemical elements and their compounds Vol. 1, 308
- (3) WHITMORE & SOBATZKI, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933), 1128
BEATTIE & WHITMORE, J. Am. Chem. Soc. 55 (1933), 1567
- (4) HOFMANN K.A., Ann. 305 (1899), 196
- (5) JENSEN F. & RICKBORN B., Electrophilic substitution of organo-mercurials (1968), 40
- (6) SCHORLEMMER C., Annal. Chem. 132 (1864), 243
- (7) OTTO, Annal. Chem. 154 (1870), 188
- (8) BROWN R.D., BUCHANAN A.S. & HUMFRAY A.A., Aust. J. Chem. 18 (1965), 1507
- (9) MONNIER D. & GORGIA A., Anal. Chim. Acta 54 (1971), 497
Anal. Chim. Acta 54 (1971), 505
- (10) REUTOV O.A. & BELESTKAYA I.P., Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. (1960), 1958
BELESTKAYA I.P., REUTOV O.A. & GURYANOVA T.P., Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. (1961), 1463
BELESTKAYA I.P., REUTOV O.A. & GURYANOVA T.P., Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. (1961), 1863
- (11) WINSTEIN S. & TRAYLOR T.G., J. Am. Chem. Soc. 78 (1956), 2597
- (12) MERRITT C., HERSHENSON H.M. & ROGERS L.B., Anal. Chem. 25 (1953), 572
- (13) KOLTOFF-ELVING, Treatise on analytical chemistry Vol. 1, 294
- (14) PARKER C.A., Photoluminescence of solutions (1968)
PARKER C.A., Proc. Roy. Soc. London A 220 (1953), 104
PARKER C.A., Trans Faraday Soc. 50 (1954), 1213
- (15) JERNELÖV A., Chem. Fallout (1969) Chapitre 4
- (16) GOLDWATER L.J., Mercury in the environment, Scient. Amer. 224 (1971), 15
- (17) STORRS B., THOMPSON J., FAIR G., DICKERSON M.S., NICKEY L., BARTHEL W. & SPAULDING J.E., Organic mercury poisoning, Morbidity and mortality 19 (1970), 25
- (18) IRVING, Anal. Chim. Acta Pays-Bas 45 (1969), 243
45 (1969), 249
45 (1969), 255
45 (1969), 447
IRVING, Analyst 78 (1953), 571
- (19) KURLAND L., World Neurology 1 (1960), 370

- (20) BROWN J.R., JOSE F.R. & KULKARNI M.V., Med. Ser. J. Canada
23 (1967), 1089
- (21) SWENSSON A. & ULF ULFARSON, Occupational Health Review 15
(1963), 5
- (22) LINDSTRÖM O., Anal. Chem. 31 (1959), 461
- (23) KOTHNY E.L., Amer. Ind. Hyg. Ass. J. USA 31 (1970), 466
- (24) GUTEMANN, J. Agric. Food Chem. 8 (1960), 306
- (25) CARL A., BACHE & COLIN, J.A.O.A.C. 54 (1971), 741
- (26) BECKNELL D.E., Anal. Chem. 43 (1971), 1230
- (27) MUSCAT V.I., VICKERS T.J. & ANDREN A., Anal. Chem. 44 (1972), 218
- (28) CORVI Cl., Travaux de chimie alim. et d'hygiène 63 (1972), 135
- (29) BARLETT J., Anal. Chem. 34 (1962), 80
- (30) ELMORE J.W., J.A.O.A.C. 29 (1946), 387
- (31) PIEN J., Annales des falsifications (1954), 266
- (32) KLEIN A.K., J.A.O.A.C. 35 (1952), 537
- (33) ABBOTT D.C., Analyst 82 (1957), 206
Analyst 82 (1957), 1206
- (34) EPPS E.A., J.A.O.A.C. 49 (1966), 793
- (35) SMART A. & HILL ARC, Analyst 94 (1969), 143
- (36) BARRETT F.R., Analyst 81 (1956), 294
- (37) ROTH F.J., J.A.O.A.C. 40 (1957), 302
- (38) NAGY M., Deutsch. Lebensmittel Rundschau 67 (1971), 297
- (39) MATSUSHIMA R. & SAKURABA S., J. Am. Chem. Soc. 94 (1972), 2622
- (40) WAWSCHINEK O., Arch. Toxikol. 29 (1972), 107
- (41) GOLDBERG D.M. & CLARKE A.D., J. Clin. Path. 23 (1970), 178
- (42) WOIDICH H. & PFANNHAUSER W., Zeit. für Lebensmittel-Untersuchung
und -Forschung 149 (1972), 1
- (43) RUZIČKA J., Talanta 16 (1969), 157
- (44) JEFFUS M., J.A.O.A.C. 53 (1970), 1172
- (45) MONTIEL A., Analisis 1 (1972), 66
- (46) IWAO OKUNO, J.A.O.A.C. 55 (1972), 96
- (47) CAVALLARO A., Boll. Laboratori Prov. Italia 22 (1971), 169
- (48) CUMONT G., Chimie Analyt. 53 (1971), 635
- (49) BRANDENBERGER H. & BADER H., Atomic Absorption Newsletter 6 (1967), 101
BRANDENBERGER H. & BADER H., Atomic Absorption Newsletter 7 (1968), 53
BRANDENBERGER H. & BADER H., Helv. Chim. Acta 5 (1967), 1409
BRANDENBERGER H., Ann. Bid. clin. 25 (1967), 1053
BRANDENBERGER H., Chimia 22 (1968), 449
- (50) MUNNS R.K. & HOLLAND D.C., J.A.O.A.C. 54 (1971), 202

- (51) MESMAN B.B., SMITH B.S. & PIERCE J.O., Am. Ind. Hyg. Ass. J. 31
(1970), 701
- (52) ROOK H.L., GILLS T.E. & LAFLEUR P.D., Anal. Chem. 44 (1972), 1114
- (53) MALAIYANDI M. & BARRETTE J.P., J.A.O.A.C. 55 (1972), 951
- (54) WESTÖO G., Acta Chem. Scand. 20(1966), 2131
- (55) WESTÖO G., Acta Chem. Scand. 21 (1967), 1790
- (56) NEWSOME W.H., J. Agric. Food Chem. 19 (1971), 567
- (57) KAMPS, J.A.O.A.C. 55 (1972), 590
- (58) UTHE J.F., J.A.O.A.C. 55 (1972), 583
- (59) MAGOS L., J.A.O.A.C. 55 (1972), 966
- (60) TATTON J., J. of Chromato 44 (1969), 284
- (61) GORGIA A., Thèse No.1526 Université de Genève
- (62) RINGBOM A., Les complexes en chimie analytique (Dunod - Paris - 1967)
- (63) SYKES, Mécanismes réactionnels en chimie organique (Dunod - Paris -
1958 - page 243)
- (64) SEMENOV, On some problems of chemical kinetics and reactivity,
USSR Acad. of Sciences, Printing House Moscou
- (65) NOSONOVICH A., DILUNG I. & DAIN B., Ukrain. Khim. Zhur. 32 (1966), 1280
NOSONOVICH A., DILUNG I. & DAIN B., Chem. Abst. 66 (1967), 70839
- (66) TERENIN A., J. Chem. Phys. 2 (1934), 441
TERENIN A. & PRILESHAJEVA N., Acta Physicochim. URSS 1 (1934), 759
TERENIN A. & PRILESHAJEVA N., J. Phys. Chem. URSS 5 (1934), 1004
PRILESHAJEVA N. & TERENIN A., Trans. Faraday. Soc. 31 (1935), 1483
- (67) DERBYSHIRE D.H. & STEACIE E.W.R., Can. J. Chem. 32 (1954), 457
- (68) CORBETT G.E. & WILLIAMS G.H., J. Chem. Soc. (1964), 3437
CORBETT G.E. & WILLIAMS G.H., Proc. Chem. Soc. (1961), 240
- (69) RAZUVAEV G.A. & OL'DEKOP Y.A., Chem. Abst. 49 (1955), 6822
- (70) RAZUVAEV G.A. & OL'DEKOP Y.A., Chem. Abst. 43 (1949), 8895
RAZUVAEV G.A. & OL'DEKOP Y.A., Chem. Abst. 43 (1949), 4579
- (71) RAZUVAEV G.A., Chem. Abst. 49 (1955), 912
RAZUVAEV G.A., Chem. Abst. 44 (1950), 5833
RAZUVAEV G.A., Chem. Abst. 49 (1955), 4505
- (72) RAZUVAEV G.A. & PETUKHOV G.G., Chem. Abst. 45 (1951), 6495
RAZUVAEV G.A. & PETUKHOV G.G., Chem. Abst. 48 (1954), 622
- (73) OL'DEKOP Y.A. & ZOLOTAREVA N.N., Chem. Abst. 47 (1953), 2724
- (74) EDGECOMBE F. & NORRISH R., Proc. Roy. Soc. (London) A 253 (1959), 154
- (75) GROSSWEINER L. & MATHESON M., J. Phys. Chem. 61 (1957), 1089
- (76) HAYON E. & GARVEY J., J. Phys. Chem. 71 (1967), 1472

- (77) TSUBOUCHI M., Anal. Chem. 42 (1970), 1087
- (78) YAMAMOTO Y., KUMAMARU T., HAYASHI Y. & OTANI Y., Analytical Letters 1 (15) (1968), 955
- (79) KIWIMAE A., SWENSSON A., ULFARSON U. & WESTÖO G., J. Agric. Food Chem. 17 (1969), 1014
- (80) LAUNER J.E., J.A.O.A.C. 52 (1969), 764

RESUME

Nous avons étudié le comportement photochimique de quelques organomercuriels en présence de complexants minéraux : les halogénures.

La liaison carbone-mercure des alkoxymercure n'est pas stable en présence de tels complexants. Les autres composés étudiés présentent une stabilité plus grande. Par contre, tous ces composés exposés à la lumière ultraviolette libèrent quantitativement leur mercure. Cette démercuration est plus rapide pour les composés du type alkoxy- ou alkylmercure que pour les arylmercure.

Cette photolyse des organomercuriels est influencée par la nature du composé, par celle du complexant, par la concentration des particules en présence, ainsi que par le flux lumineux.

Au cours de cette étude, nous avons rencontré un phénomène de transformation photochimique des chlorocomplexes du mercure en présence d'éthanol. L'hypothèse la plus probable est celle basée sur une autoxydation de l'éthanol présent dans la solution, autoxydation qui s'accompagne d'une réduction du mercure ionique.

Nous terminons notre recherche en étudiant un exemple d'application de la photolyse, application pouvant conduire au dosage du mercure sous ses différentes formes.

